

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. März 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/020790 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 61/00**,  
C09K 11/06, H05B 33/14, H01L 51/30

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09628

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. August 2002 (29.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 43 353.0 4. September 2001 (04.09.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS  
GMBH** [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BECKER, Heinrich**  
[DE/DE]; Zum Talblick 30, 61479 Glashütten (DE).  
**TREACHER, Kevin** [GB/GB]; 2 Woodlea Court, North-  
wich, Cheshire CW8 4TG (GB). **SPREITZER, Hubert**  
[DE/DE]; Bruno-Taut-Strasse 20, 68519 Viernheim (DE).

**FALCOU, Aurelie** [FR/DE]; Bretzenheimerstrasse 36,  
55128 Mainz (DE). **STÖSSEL, Philipp** [DE/DE]; Hort-  
ensien-Ring 17, 65929 Frankfurt (DE). **BÜSING, Arne**  
[DE/DE]; Rödelheimer Parkweg 18, 60489 Frankfurt  
(DE). **PARHAM, Amir** [DE/DE]; Am Dorfgarten 36,  
60435 Frankfurt (DE).

(74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Dörr, Luderschmidt,  
Mai, Oppermann, Rupprecht, Greiber, Schultheiss, Indus-  
triemark Höchst, Gebäude F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CONJUGATED POLYMERS CONTAINING SPIROBIFLUORENE UNITS AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: KONJUGIERTE POLYMERE ENTHALTEND SPIROBIFLUOREN-EINHEITEN UND DEREN VERWEN-  
DUNG

(57) Abstract: The invention relates to novel conjugated polymers containing spirobifluorene units and to the use of said polymers  
in optoelectronic devices, preferably in devices such as displays based on polymeric organic light-emitting diodes.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft neuartige konjugierte Polymere enthaltend Spirobifluoren-Einhei-  
ten und deren Verwendung in opto-elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt z. B. in Displays auf der Basis polymerer organischer  
Leuchtdioden.

WO 03/020790 A2

## Beschreibung

### Konjugierte Polymere enthaltend Spirobifluoren-Einheiten und deren Verwendung

Die vorliegende Anmeldung handelt von neuartigen konjugierten Polymeren und deren Verwendung in opto-elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt z. B. in Displays auf der Basis polymerer organischer Leuchtdioden.

Seit ca. 10 Jahren läuft eine breitangelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis Polymerer (Organischer) Leuchtdioden (PLEDs). Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in EP 423 283 (WO 90/13148) offenbart sind. Im Gegensatz zu den niedermolekularen Organischen Leuchtdioden (OLEDs), bei denen die Markteinführung bereits erfolgt ist, wie die im Markt erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer belegen, steht diese bei den PLEDs noch bevor. Es sind hier immer noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

In EP-A-0 423 283, EP-A-0 443 861, WO 98/27136, EP-A-1 025 183 und WO 99/24526 werden als konjugierte polymere Emitter Poly-Arylen-Vinyl-Derivate offenbart.

In EP-A-0 842 208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026 und WO 00/46321 werden als konjugierte polymere Emitter Poly-Fluoren-Derivate offenbart.

In EP-A-0 707 020 und EP-A-0 894 107 werden als konjugierte polymere Emitter Poly-Spirobifluoren-Derivate offenbart.

Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sollen Polymere sein, die in der Hauptkette hauptsächlich  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können, enthalten. Dies ist gleichbedeutend mit dem abwechselnden Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette. Hauptsächlich meint, daß natürlich auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "Konjugierte

Polymere" nicht entwerfen. Es sind jedoch keine Polymere, welche absichtlich eingefügte größere Mengen an nichtkonjugierten Segmenten enthalten, gemeint. Des weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette z. B. Arylamineinheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O-, oder S-Atome) und/oder Metallorganische Komplexe (d. h. Konjugation über das Metallatom) befinden. Hingegen würden Einheiten wie einfache (Thio)Etherbrücken, Esterverknüpfungen, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert.

Der allgemeine Aufbau von PLEDs ist in den o. g. Anmeldeschriften bzw. Patenten wiedergegeben und auch weiter unten noch näher erläutert. Weitere Verfeinerungen (beispielsweise Passiv-Matrix-Adressierung, Aktiv-Matrix-Adressierung) sind ebenfalls bereits bekannt, sind aber für die weitere Beschreibung der hier vorliegenden Anmeldung nicht entscheidend.

Derzeit wird die Kommerzialisierung von sowohl einfarbigen als auch mehr- bzw. vollfarbigen Displays basierend auf PLEDs erwogen. Während die einfarbigen Displays eventuell durch einfache Beschichtungstechnologien (wie z. B. Rackeln, Spin-Coaten) erzeugt werden können, ist bei mehr- bzw. vollfarbigen Anzeigeelementen der Einsatz von Druckverfahren (z. B. Tintenstrahldrucken, Off-Set-Drucken, Tiefdruckverfahren, Siebdruck-Verfahren) sehr wahrscheinlich. All diese Verfahren benötigen jedoch lösliche Polymere.

Die konjugierten Polymere gemäß den o. g. Anmeldungen zeigen zum Teil schon gute Eigenschaften für die aufgeführten Anwendungen auf.

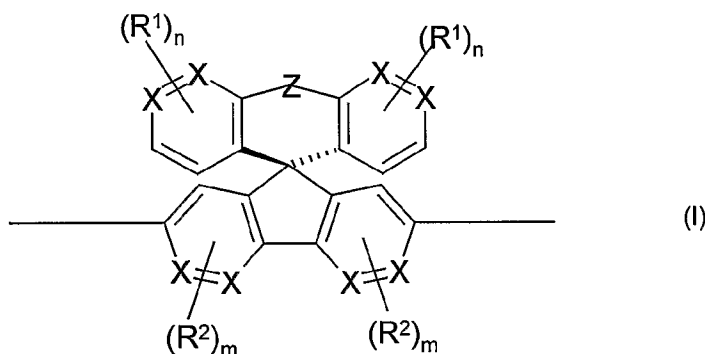
Wichtige Eigenschaften sind hierbei v. a. folgende:

- Hohe Leucht- und Energieeffizienz bei der Verwendung in PLEDs.
- Lange Operative Lebensdauer bei der Verwendung in PLEDs.
- Niedrige Betriebsspannung.
- Gute Lagerstabilität, sowohl in der Verwendung in PLEDs, als auch vor deren Einbringen in entsprechende Vorrichtungen.
- Gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln um überhaupt ein entsprechendes Beschichtungsverfahren zu ermöglichen.

- Vernünftige Zugänglichkeit um die wirtschaftliche Verwendung in Massenprodukten zu ermöglichen.
- Erzielbarkeit verschiedener Farben, um vollfarbige Anzeigeelemente (Displays) zu ermöglichen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß eine verbesserte, weiterentwickelte neue Klasse von konjugierten Polymeren sehr gute und den o. g. Stand der Technik übertreffende Eigenschaften aufweist. Diese Polymere und deren Verwendung in PLEDs sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der Erfindung sind konjugierte Polymere, die neben Einheiten der Formel (I)



zusätzlich noch ein oder mehrere Einheiten ausgewählt aus folgenden Gruppen enthalten:

- Gruppe 1: Einheiten, welche die Lochinjektions- oder –transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen;
- Gruppe 2: Einheiten, welche die Elektroneninjektions- oder –transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen;
- Gruppe 3: Einheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 1 und Gruppe 2 enthalten;
- Gruppe 4: Einheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, daß statt Fluoreszenz Phosphoreszenz erhalten werden kann;

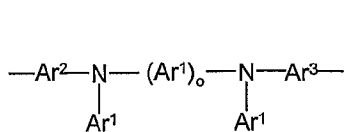
wobei die Symbole und Indizes die folgende Bedeutung haben:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CH, CR<sup>1</sup> oder N,

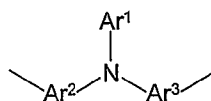
- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einer chemischen Einfachbindung, einer  $\text{CR}^3\text{R}^4$ -Gruppierung, einer  $-\text{CR}^3\text{R}^4-\text{CR}^3\text{R}^4$ -Gruppierung, einer  $-\text{CR}^3=\text{CR}^4$ -Gruppierung, O, S,  $\text{N-R}^5$ ,  $\text{C=O}$ ,  $\text{C=CR}^3\text{R}^4$  oder  $\text{SiR}^3\text{R}^4$ ;
- $\text{R}^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $\text{N-R}^5$ , O, S,  $-\text{CO-O-}$ ,  $\text{O-CO-O}$  ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein können, oder Cl, F, CN,  $\text{N(R}^5)_2$ ,  $\text{N(R}^5)_3^+$  wobei auch zwei oder mehrere Reste  $\text{R}^1$  miteinander ein Ringsystem bilden können;
- $\text{R}^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $\text{N-R}^5$ , O, S,  $-\text{CO-O-}$ ,  $\text{O-CO-O}$  ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein können, oder CN;
- $\text{R}^3, \text{R}^4$  sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $\text{N-R}^5$ , O, S,  $-\text{CO-O-}$ ,  $\text{O-CO-O}$  ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein können, oder CN; mehrere benachbarte Reste  $\text{R}^3$  und/oder  $\text{R}^4$  können zusammen auch einen Ring ausbilden;

- $R^5$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein können;
- m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, oder 3, bevorzugt 0, 1, oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1;
- n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, oder 4, bevorzugt 0, 1, oder 2, besonders bevorzugt 1 oder 2;
- mit der Maßgabe, daß der Gesamtanteil der Wiederholeinheiten vom Typ Formel (I) und der Einheiten gemäß aus den Gruppen 1 bis 4 zusammen mindestens 40%, bevorzugt mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80% aller Wiederholeinheiten im Polymer ausmachen, und daß dabei das Verhältnis der Wiederholeinheiten vom Typ Formel (I) zur Summe derer aus den Gruppen 1 bis 4 im Bereich von 20:1 bis 1:2, bevorzugt 5:1 bis 1:2, besonders bevorzugt 3:1 bis 1:1 liegt.

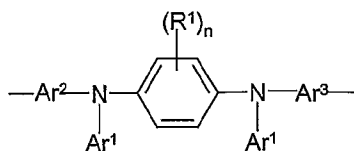
Bevorzugte Einheiten der Gruppe 1 sind dabei gemäß den Formeln (II) bis (XIX),



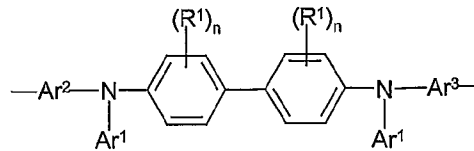
Formel (II)



Formel (III)

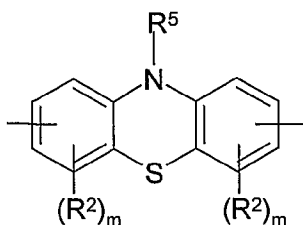


Formel (IV)

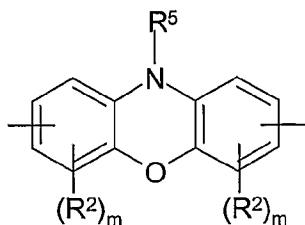


Formel (V)

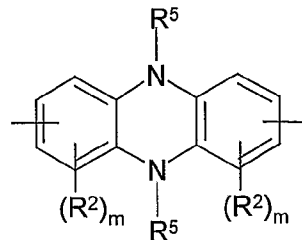
6



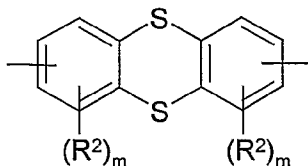
Formel (VI)



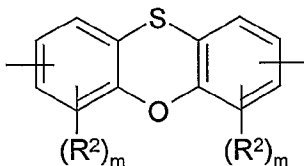
Formel (VII)



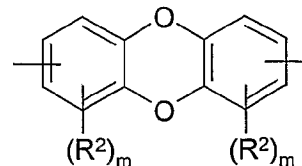
Formel (VIII)



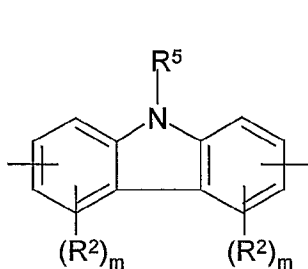
Formel (IX)



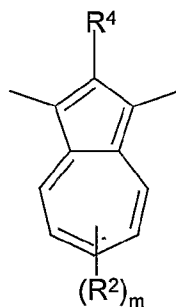
Formel (X)



Formel (XI)



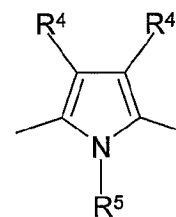
Formel (XII)



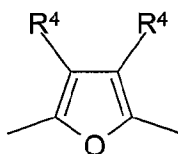
Formel (XIII)



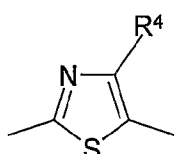
Formel (XIV)



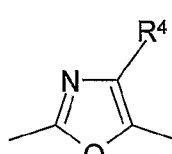
Formel (XV)



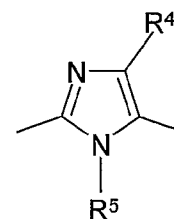
Formel (XVI)



Formel (XVII)



Formel (XVIII)



Formel (XIX)

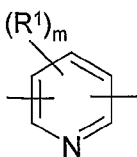
wobei die Symbole  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und Indizes  $n$  und  $m$  die unter Formel (I) genannte Bedeutung besitzen und

$Ar^1$ ,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden aromatischen oder heteroaromatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 40 C-Atomen, welche auch mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten  $R^1$  substituiert sein können, sind; bevorzugt sind diese substituierte oder unsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, welche 6 bis 20 C-

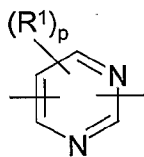
Atome aufweisen, ganz besonders bevorzugt entsprechende Benzol-, Naphthalin-, Anthracen-, Pyren- oder Perylenderivate;

o 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2, bedeutet.

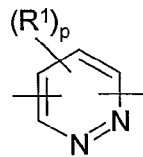
Bevorzugte Einheiten der Gruppe 2 sind dabei gemäß den Formeln (XX) bis (XXX),



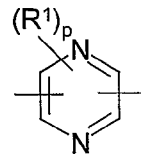
Formel (XX)



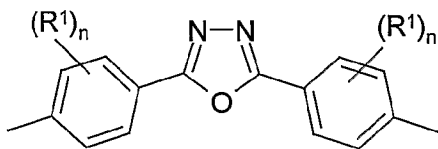
Formel (XXI)



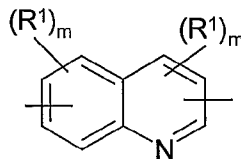
Formel (XXII)



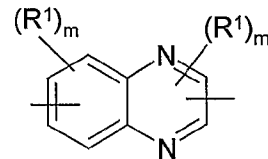
Formel (XXIII)



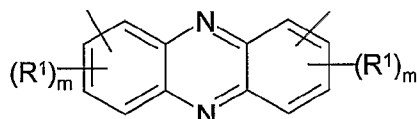
Formel (XXIV)



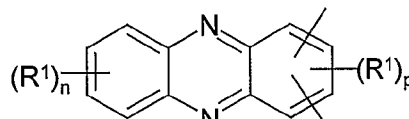
Formel (XXV)



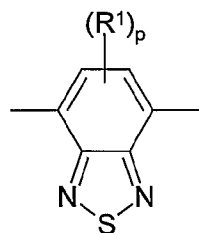
Formel (XXVI)



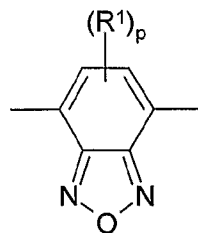
Formel (XXVII)



Formel (XXVIII)



Formel (XXIX)



Formel (XXX)

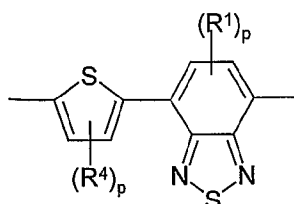
wobei die Symbole  $R^1$  und Indizes m und n die unter Formel (I) genannte Bedeutung besitzen und

p 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1 bedeutet.

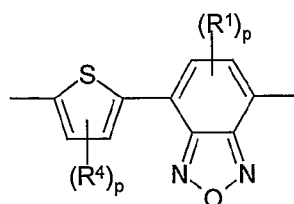
Bevorzugte Einheiten der Gruppe 3 sind dabei gemäß den Formeln (XXXI) bis (XXXXVI),



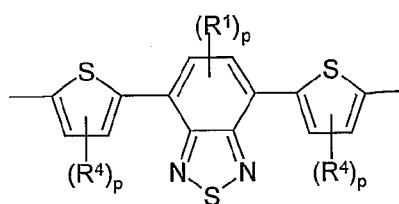
8



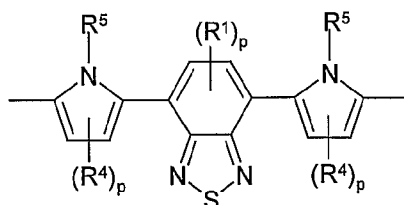
Formel (XXXI)



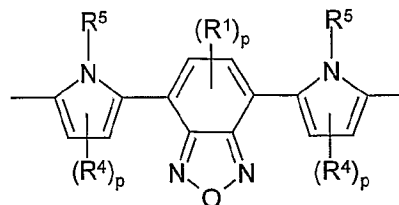
Formel (XXXII)



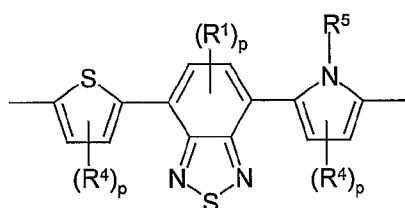
Formel (XXXIII)



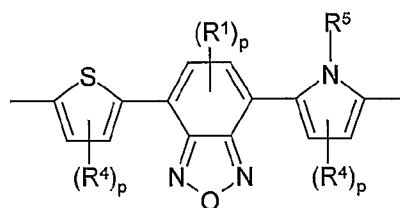
Formel (XXXIV)



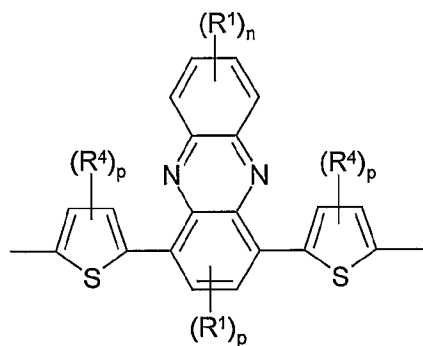
Formel (XXXV)



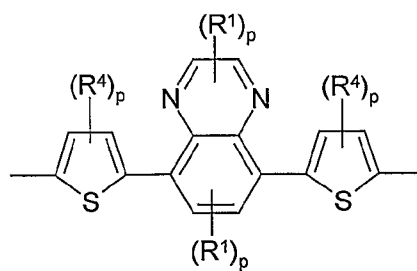
Formel (XXXVI)



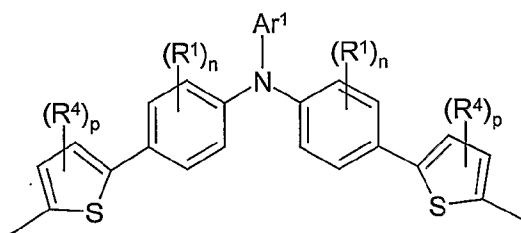
Formel (XXXVII)



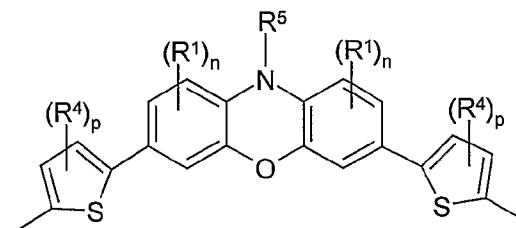
Formel (XXXVIII)



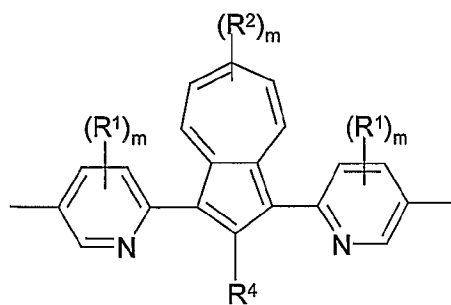
Formel (XXXIX)



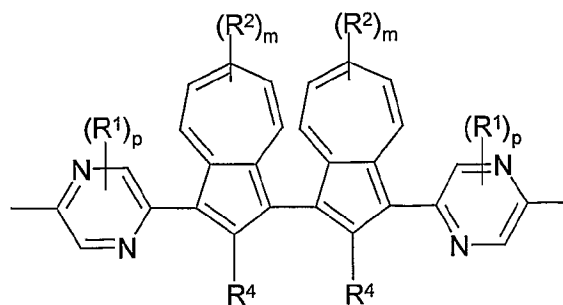
Formel (XXXX)



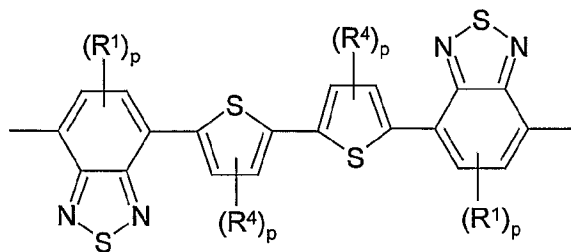
Formel (XXXXI)



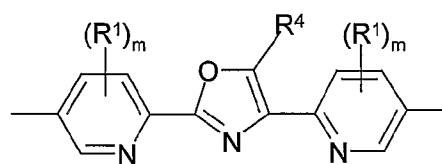
Formel (XXXXII)



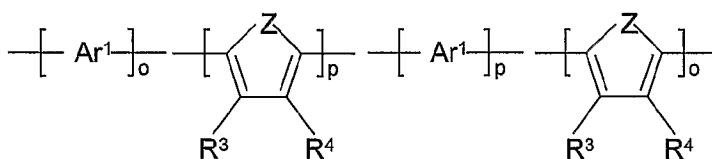
Formel (XXXXIII)



Formel (XXXXIV)



Formel (XXXXV)



Formel (XXXXVI)

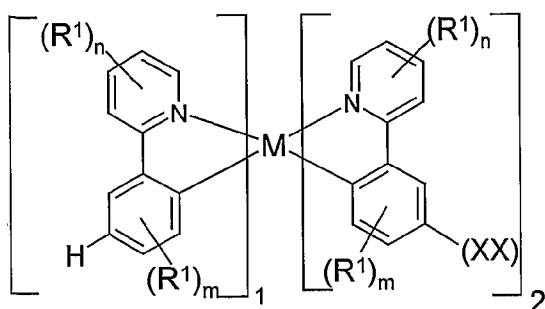
wobei die Symbole  $Ar^1$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $Z$  und Indizes  $m$ ,  $n$  und  $p$  die unter Formel (I) genannte Bedeutung besitzen und

$o$  1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2 bedeutet;

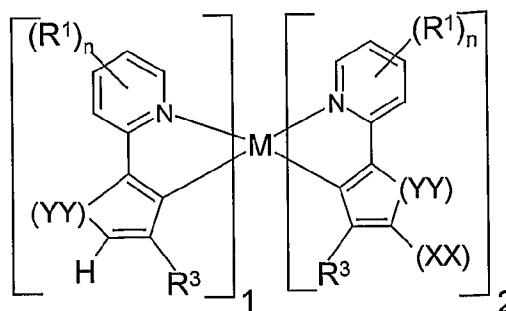
$p$  0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1;

bedeuten.

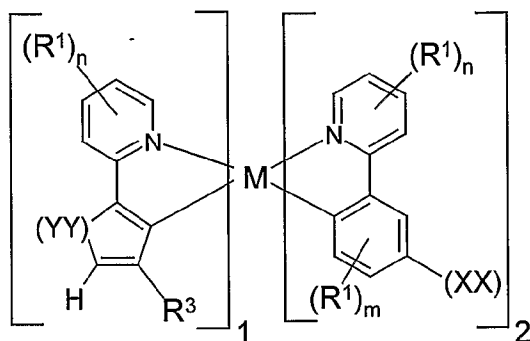
Bevorzugte Einheiten der Gruppe 4 sind dabei gemäß den Formeln (XXXXVII) bis (XXXXX),



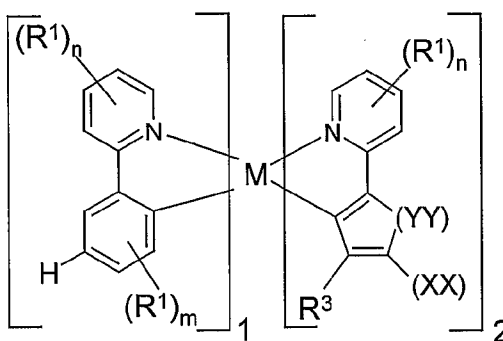
Formel (XXXXVII)



Formel (XXXXVIII)



Formel (XXXXIX)



Formel (XXXXX)

wobei die Symbole R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, und Indizes m und n die unter Formel (I) genannte Bedeutung besitzen und

M entspricht Rh oder Ir

XX entspricht der Verknüpfungsstelle im Polymer

YY ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S oder Se bedeuten.

Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die gleichzeitig neben Struktureinheiten gemäß Formel (I), solche aus mindestens zwei der Gruppen 1 bis 4 vorliegen haben.

Besonders bevorzugt ist hierbei das gleichzeitige Vorhandensein von Einheiten der Gruppen 1 und 2, bzw. 1 und 3, bzw. 1 und 4, bzw. 2 und 3, bzw. 2 und 4, bzw. 3 und 4. Des weiteren bevorzugt ist auch das gleichzeitige Vorliegen von Strukturen aus den Gruppen 1 und 2 und 3, bzw. 1 und 2 und 4, bzw. 2 und 3 und 4.

So ist es ebenfalls besonders bevorzugt, wenn gleichzeitig Einheiten gemäß den Formeln (II) bis (V) und solche gemäß den Formeln (XXIV) bzw. (XXVI) bis (XXX) vorliegen.

Des weiteren ist es ebenfalls bevorzugt, wenn gleichzeitig mehr als eine Struktureinheit aus einer Gruppe vorliegt. So ist es bevorzugt, wenn gleichzeitig mindestens zwei Struktureinheiten aus der Gruppe 1, bzw. Gruppe 2, bzw. Gruppe 3, bzw. Gruppe 4 vorliegen.

Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier noch mal explizit darauf verwiesen, daß die Struktureinheiten gemäß Formel (I) unsymmetrisch substituiert sein können, d. h. an einer Einheit unterschiedliche Substituenten  $R^1$  und/oder  $R^2$  vorhanden sein können, bzw. diese auch unterschiedliche Stellungen auf den jeweils beiden Seiten haben können.

Die Synthese der entsprechenden Monomeren ist z. B. in den oben bereits genannten Anmeldeschriften und Patenten ausführlich beschrieben.

So können beispielsweise Monomere, die dann im Polymer Strukturen gemäß Formel (I) ergeben, gemäß EP-A-0676461, EP-A-0707020, EP-A-0894107 und den darin zitierten Literaturstellen synthetisiert werden.

Die erfindungsgemäßen Polymere sind verschieden gegenüber den bereits bekannten Poly-Spirobifluorenen (gemäß EP-A-0 707 020 und EP-A-0 894 107): In diesen Anmeldungen werden Polymere beschrieben, die zwar Strukturen gemäß der Formel (I) enthalten können, auf die Formeln (II) bis (XXXXX) wird jedoch nicht verwiesen. Es werden zwar Copolymere vorgestellt, diese enthalten aber gemäß den Beschreibungen neben Strukturen gemäß Formel (I) hauptsächlich Arylen bzw. Vinylstrukturen. Das Vorhandensein von Elementen gemäß den Strukturen (II) bis (XXXXX) bringt nun folgende überraschende Vorteile:

- (1) Sind Strukturen gemäß den Formeln (II) bis (XIX) vorhanden, ist verbesserte Ladungsinjektion und -transport v. a. für Löcher zu beobachten. Dies führt in der Anwendung dazu, daß bei einer gegebenen Spannung ein höherer Stromfluß und damit auch eine höhere Leuchtdichte erreicht wird. Dies ist v. a. für mobile

Applikationen (z. B. Displays für Handys, PDAs, etc.) von entscheidender Bedeutung, da hier die maximale Betriebsspannung begrenzt ist. Weitere Details s. a. Beispiel P1 (Vergleich: V1-V3); auch P2-P19, P21-P23, P25-P32, P34-P41.

- (2) Sind Strukturen gemäß den Formeln (XX) bis (XXX) enthalten, ist Analoges für Elektronen beobachtbar. Dies kann ähnliche Vorteile wie unter (1) beschrieben bieten. Sind sowohl Strukturen gemäß (II) bis (XIX) als auch solche gemäß (XX) bis (XXX) vorhanden, kann dies den Effekt noch steigern. Weitere Details s. a. Beispiel P12-P24, P40, P41 (Vergleich: V1-V3).
- (3) Strukturen gemäß den Formeln (XXIX) bis (XXXXV) ermöglichen eine Variation des elektronischen Bandabstands, und somit eine Veränderung der Farbeigenschaften. Während in den o. g. Anmeldungen hauptsächlich von blauer Emission gesprochen wird, ist es durch Verwendung dieser Strukturen möglich auch blau-grüne, grüne, gelbe, orange und rote Emission zu erzielen. Weitere Details s. a. P12-P35, P40, P41 (Vergleich: V1).
- (4) Die Strukturen gemäß den Formeln (XXXXVII) bis (XXXXXX) führen nun dazu, daß eine andere Art von Emission (die sogenannte Phosphoreszenz) auftritt. Diese kann eine höhere Quanteneffizienz ergeben und somit auch zu einer Verbesserung entsprechender Bauteile beitragen.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen in der Regel 10 bis 10000, bevorzugt 50 bis 5000, besonders bevorzugt 50 bis 2000 Wiederholeinheiten auf.

Die nötige Löslichkeit wird v. a. durch die Substituenten  $R^1$ ,  $R^3$  und/oder  $R^4$  gewährleistet. Falls Substituenten  $R^2$  vorhanden sind, tragen auch diese zur Löslichkeit bei.

Um ausreichende Löslichkeit zu gewährleisten ist es nötig, daß im Durchschnitt pro Wiederholeinheit mindestens 2 nicht-aromatische C-Atome in den Substituenten vorhanden sind. Bevorzugt sind dabei mindestens 4, besonders bevorzugt mindestens 8 C-Atome. Einzelne dieser C-Atome können auch noch durch O oder S ersetzt sein. Dies kann aber durchaus bedeuten, daß ein gewisser Anteil von Wiederholeinheiten, sowohl gemäß den Formeln (I) bis (XXXXX) als auch anderer Strukturtypen, keine weiteren nicht-aromatischen Substituenten trägt.

Um die Morphologie des Filmes nicht zu verschlechtern ist es bevorzugt, keine langkettigen Substituenten mit mehr als 12 C-Atomen in einer linearen Kette zu haben, bevorzugt keine mit mehr als 8 C-Atome, besonders bevorzugt keine mit mehr als 6 C-Atome.

Nicht-aromatische C-Atome sind, wie in der Beschreibung für bspw.  $R^1$ , in entsprechenden geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxyketten enthalten.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere bei denen für das Symbol X = C-H oder C- $R^1$  gilt.

Des weiteren bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere bei denen das Symbol Z für eine chemische Einfachbindung steht.

Bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen gilt:

$R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^1$  substituiert sind.

Besonders bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen gilt:

$R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^1$  substituiert sind;

n ist gleich oder verschieden 1 oder 2.

Bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen gilt:

$R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein können, oder CN;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1.

Besonders bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen gilt:

R<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>1</sup> substituiert sein können;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei für mindestens 50%, bevorzugt für mindestens 70%, ganz besonders bevorzugt für mindestens 90% aller im Polymer vorhandenen Wiederholeinheiten gemäß Formel (I) bzw. (VI) bis (XIII) gilt, daß m gleich 0 ist.

Des weiteren bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, bei denen gilt:

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 10 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>1</sup> substituiert sein können.

Die erfindungsgemäßen Polymere sind per se Copolymere, die mindestens zwei verschiedene Wiederholeinheiten (eine gemäß Formel (I), eine weitere ausgewählt aus den Formeln (II) bis (XXXXX) besitzen. Die erfindungsgemäßen Copolymeren können nun statistische, alternierende oder auch blockartige Strukturen aufweisen, oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen.

Es sind aber auch erfindungsgemäße Copolymere bevorzugt, die ein oder mehrere verschiedene Strukturen gemäß Formel (I) und/oder ein oder mehrere verschiedene Strukturen gemäß den Formeln (II) bis (XXXXX) aufweisen.

Durch das Verwenden mehrerer verschiedener Strukturelemente können Eigenschaften wie Löslichkeit, Festphasenmorphologie, Farbe, Ladungsinjektions- und -transporteigenschaften, Temperaturstabilität, Elektrooptische Charakteristik etc. eingestellt werden.

Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere, sind solche, bei denen mindestens ein Strukturelement Ladungstransporteigenschaften aufweist.

Im Sinne dieses Anmeldetextes soll unter solchen Strukturelementen folgendes verstanden werden: würde man aus diesen Strukturelementen HOMOPOLYMERE oder -OLIGOMERE erzeugen, hätten diese – zumindest für einen Ladungsträger, d. h. entweder Elektronen oder Löcher – eine höhere Ladungsträgermobilität, wie dies bei einem Polymer, welches ausschließlich aus Strukturelementen gemäß Formeln (I) besteht, der Fall ist. Bevorzugt ist die Ladungsträgerbeweglichkeit (gemessen in  $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ) mindestens einen Faktor 10, besonders bevorzugt mindestens einen Faktor 50 größer.

Strukturelemente, die Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Triarylaminderivate, Benzidinderivate, Tetraarylen-para-phenylendiaminderivate, Phenothiazinderivate, Phenoxazinderivate, Dihydrophenazinderivate, Thianthrenderivate, Benzo-p-dioxinderivate, Phenoxathiinderivate, Carbazolderivate, Azulenderivate, Thiophenderivate, Pyrrolderivate, Furanderivate und weitere O, S oder N-haltige Heterocyclen, mit hochliegenden HOMO (HOMO = höchstliegendes besetztes Molekülorbital); bevorzugt führen diese Heterocyclen zu einem HOMO im Polymer von weniger als 5.8 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als 5.5 eV.

Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die noch mindestens eine Struktureinheit gemäß den Formeln (II) bis (XXX) enthalten. Der Anteil dieser Strukturelemente ist dabei mindestens 1%, bevorzugt mindestens 5%. Der maximale Anteil ist dabei höchstens 50%, bevorzugt höchstens 30%. Auch diese Struktureinheiten können im Polymer statistisch, alternierend oder blockartig eingebaut sein.

Die Art des Einbaus dieser Strukturen ist bei etlichen schon direkt vorgegeben (siehe z. B. Formeln (II) bis (V) und Formeln (XIII) bis (XIX)). Bei anderen Strukturen sind jeweils mehrere Möglichkeiten erfindungsgemäß. Allerdings gibt es bei diesen auch bevorzugte Einbauweisen:



So ist bei den N-haltigen tricyclischen Heterocyclen (Formeln (VI) bis Formel (VIII)) jeweils die Verknüpfung via C-Atomen in para-Stellung zum Stickstoff (d. h. bei Phenothiazin- und Phenoxazinderivaten: 3,7-Position; bei Dihydrophenazinderivaten: 2,7- bzw. 3,7-Position) bevorzugt. Analoges gilt auch bei Carbazolderivaten (Formel (XII)). Für die O- und/oder S-haltigen Tricyclen (Formeln (IX) bis (XI)) sind hingegen sowohl ortho- bzw. para-Positionen zu einem der Heteroatome bevorzugt. Bei den Heterocyclen, die mehr als einen Ring enthalten ist jeweils eine Verknüpfung zum Polymer über nur einen oder über zwei Ringe möglich.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (II), Formel (III), Formel (IV) und Formel (V) können beispielsweise gemäß WO98/06773 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (VI), Formel (VII) und Formel (VIII) können beispielsweise gemäß M. Jovanovic et al., *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1905 und H. J. Shine et al., *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3310 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (IX) und Formel (X) können beispielsweise gemäß J. Lovell et al., *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4745, US-A- 4.505.841 und den darin genannten Literaturstellen synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XI) können beispielsweise gemäß A. D. Kuntsevich et al., *Zh. Obshch. Khim.* **1994**, *64*, 1722 und A. D. Kuntsevich et al., *Dokl. Akad. Nauk* **1993**, *332*, 461 synthetisiert werden.

Halogenierte Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XII) sind in großer Breite in der Literatur bekannt und teilweise sogar kommerziell verfügbar. Eine Aufzählung aller möglichen Verfahren würde den Rahmen dieser Anmeldeschrift sprengen.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XIII) können beispielsweise gemäß R. H. Mitchell et al., *Org. Prep. Proced. Int.* **1997**, *29*, 715 synthetisiert werden.

Halogenierte Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XIV) sind in großer Breite in der Literatur bekannt und teilweise sogar kommerziell

verfügbar. Eine Aufzählung aller möglichen Verfahren würde den Rahmen dieser Anmeldeschrift sprengen.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XV) können beispielsweise gemäß H. M. Gilow et al., *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2221 und G. A. Cordell, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 3161 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XVI) können beispielsweise gemäß M. A. Keegstra et al., *Synth. Commun.* **1990**, 20, 3371 und R. Sornay et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 3, 990 synthetisiert werden und sind teilweise auch kommerziell verfügbar.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XVII) sind teilweise kommerziell verfügbar.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XVIII) können beispielsweise gemäß JP 63-250385 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XIX) können beispielsweise gemäß M. El Borai et al., *Pol. J. Chem.* **1981**, 55, 1659 synthetisiert werden und sind teilweise auch kommerziell verfügbar.

In den hier aufgeführten Literaturstellen zur Synthese von Monomeren, die im Polymer Strukturen gemäß den Formeln (II) bis (XIX) geben, wird hauptsächlich die Synthese von Halogenderivaten, bevorzugt von Brom-derivaten beschrieben. Davon ausgehend, ist es für den Fachmann leicht z. B. Boronsäurederivate bzw. Stannate herzustellen. Dies kann beispielsweise durch Metallierung (z. B. mit Mg (Grignard-Reaktion) oder Li (z. B. durch Bu-Li)) und anschließender Umsetzung mit entsprechenden Bor- oder Zinnderivaten, wie z. B. Borsäuretrialkylestern oder Trialalkylzinnhalogeniden geschehen. Es ist aber natürlich auch möglich, Boronsäurederivate aus den entsprechenden Bromiden unter Übergangsmetall-Katalyse und Einsatz von Boranen oder Diboranen zu erzeugen. Weitere literaturbekannte Verfahren sind sehr vielfältig und können vom Fachmann natürlich ebenso verwendet werden.

Strukturelemente, gemäß Gruppe 2, sind beispielsweise Pyridinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridazinderivate, Pyrazinderivate, Oxadiazolderivate, Chinolinderivate, Chinoxalinderivate, Phenazinderivate und weitere O, S oder N-haltige Heterocyclen, mit niedrigliegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes

Molekülorbital); bevorzugt führen diese Heterocyclen im Polymer zu einem LUMO von mehr als 2.7 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als 3.0 eV.

Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die noch mindestens eine Struktureinheit gemäß den Formeln (XX) bis (XXX) enthalten. Der Anteil dieser Strukturelemente ist dabei mindestens 1%, bevorzugt mindestens 5%. Der maximale Anteil ist dabei höchstens 70%, bevorzugt höchstens 50%. Auch diese Struktureinheiten können im Polymer statistisch, alternierend oder blockartig eingebaut sein.

Die Art des Einbaus dieser Strukturen ist bei etlichen schon direkt vorgegeben (siehe z. B. Formeln (XXIV), (XXIX) und (XXX)). Bei anderen Strukturen sind jeweils mehrere Möglichkeiten erfindungsgemäß. Allerdings gibt es bei diesen auch bevorzugte Einbauweisen:

So ist bei Pyridinderivaten die Verknüpfung via 2,5- bzw. 2,6-Position, bei Pyrazin- und Pyrimidinderivaten diejenige via 2,5-Position und bei Pyridazinderivaten diejenige via 3,6-Position bevorzugt.

Bei den bicyclischen Heterocyclen sind in der Regel mehrere Verknüpfungen möglich und auch bevorzugt. Bei Chinoxalin ist jedoch diejenige via 5,8-Position eindeutig bevorzugt.

Bei Phenazin kann es nun – wie angedeutet – sowohl bevorzugt sein, daß die Verknüpfung via den beiden äußeren Ringen erfolgt, oder daß nur an einem Ring eingebaut wird. Bevorzugte Positionen sind dadurch der Einbau am 1,4- bzw. 2,3- bzw. 2,7- bzw. 3,7-Kohlenstoffatom.

Die Chemie von Pyridinderivaten (XX) ist sehr ausführlich untersucht. So ist die Darstellung von 2,5- und 2,6-Dihalogenpyridinen ebenfalls bekannt. Es sei hier auf die zahlreichen Standardwerke der Heterocyclen Chemie verwiesen. Darüber hinaus sind etliche der Verbindungen auch kommerziell verfügbar.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XXI) können beispielsweise gemäß Arantz et al., *J. Chem. Soc. C* **1971**, 1889 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XXII) können beispielsweise gemäß Pedrali et al., *J. Org. Synth.* **1958**, 23, 778 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XXIII) können beispielsweise gemäß Ellingson et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 2798 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XXIV) können beispielsweise gemäß Stolle et al., *J. Prakt. Chem.* **1904**, 69, 480 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XXV) können beispielsweise gemäß Metzger, *Chem. Ber.* **1884**, 17, 187 und A. I. Tochilkin et al., *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl)* **1988**, 892 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XXVI) können beispielsweise gemäß Calhane et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1899**, 22, 457 und T. Yamamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3930 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XXVII) und (XXVIII) können beispielsweise gemäß L. Horner et al., *J. Liebigs Ann. Chem.*, **1955**, 597, 1 und P. R. Buckland et al., *J. Chem. Res. Miniprint* **1981**, 12, 4201 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XXIX) können beispielsweise gemäß K. Pilgram et al., *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, 7, 629 und WO 00/55927 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XXX) können beispielsweise gemäß Hammick et al., *J. Chem. Soc.* **1931**, 3308 und K. Pilgram et al., *J. Heterocycl. Chem.* **1974**, 11, 813 synthetisiert werden.

Auch in den hier aufgeführten Literaturstellen zur Synthese von Monomeren, die im Polymer Strukturen gemäß den Formeln (XX) bis (XXX) geben, wird hauptsächlich die Synthese von Halogenderivaten, bevorzugt von Brom-derivaten beschrieben. Davon ausgehend, kann der Fachmann, wie auch oben bei den die Lochmobilität erhöhenden Einheiten beschrieben, weitere Umwandlungen, z. B. zu Boronsäurederivaten oder Stannaten, vornehmen.

Bevorzugt sind weiterhin auch erfindungsgemäße Polymere, bei denen Einheitengemäß Gruppe 3 enthalten sind.

Besonders bevorzugt sind demgemäß erfindungsgemäße Polymere, die sowohl ein oder mehrere Strukturen gemäß den Formeln (II) bis (XIX), als auch ein oder mehrere Strukturen gemäß den Formeln (XX) bis (XXX) enthalten.

Dabei sollen weiterhin die o. g. Grenzen für den jeweiligen Anteil gelten.

Es kann dabei ganz besonders bevorzugt sein, daß man in den erfindungsgemäßen Polymeren Einheiten hat, in denen Lochbeweglichkeit- und Elektronenbeweglichkeit-erhöhende Strukturen direkt aufeinanderfolgen bzw. sich abwechseln, wie dies beispielsweise für die Formeln (XXXI) bis (XXXXV) der Fall ist, und etwas allgemeiner für die Formel (XXXXVI) angegeben ist.

Monomere gemäß den Formeln (XXXI) bis (XXXXVI) lassen sich gemäß den für die Formeln (III) bis (XXX) gemachten Angaben durch entsprechende Kombination der entsprechenden Vorstufen synthetisieren. Es sei auch darauf verwiesen, daß zumindest einige Synthesebeispiele in den oben bereits genannten Anmeldungen WO 00/46321 und WO 00/55927 aufgeführt sind. Weiterhin wird auch beispielsweise in H. A. M. Mullekom et al., *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 1235 von derartigen Strukturen berichtet. Es sei darauf verwiesen, daß die Strukturen gemäß den Formeln (XXXI) bis (XXXXVI) keineswegs die Erfindung darauf begrenzen soll, sondern daß es natürlich für den Fachmann ein leichtes ist, aus den o. g. Strukturen (III) bis (XIX) bzw. (XX) bis (XXX) geeignete Kombinationen zu synthetisieren und diese in die erfindungsgemäßen Polymere zu inkorporieren.

Bevorzugt sind weiterhin Copolymere, deren Emissionscharakteristik insoweit verändert ist, daß statt Fluoreszenz Phosphoreszenz stattfindet. Dies ist insbesondere der Fall, wenn metallorganische Komplexe in die Hauptkette inkorporiert haben. Besonders bevorzugt sind dabei Komplexe der d-Übergangsmetalle, ganz besonders solche der höheren Metalle der Eisen-, Cobalt- und Nickeltriade, d. h. Komplexe von Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium und Platin. Derartige Komplexe sind häufig in der Lage, aus angeregten Triplett-Zuständen Licht zu emittieren, was häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Die Verwendung derartiger Komplexe in niedermolekularen

OLEDs ist beispielsweise in M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, **1999**, 75, 4-6 beschrieben. Über den Einbau dieser Verbindungen in Polymere wurde bislang noch nichts berichtet. Entsprechende Monomere sind in der noch nicht offengelegten Anmeldeschrift DE 10109027.7 beschrieben. Derartige Strukturelemente können die Morphologie aber auch in besonderem Maße die Emissionsfarbe und die Energieeffizienz der resultierende Polymere beeinflussen.

Als Beispiele für besonders bevorzugte Komplexe, die in erfindungsgemäße Polymere eingebaut werden können, seien hier die o. g. Verbindungen gemäß den Formeln (XXXXVII) bis (XXXXX) genannt.

Die Herstellung entsprechender Monomere ist in der o. g. nicht offengelegten Anmeldeschrift DE 10109027.7 ausgeführt; diese wird via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet.

Bevorzugte Copolymere, die noch weitere Strukturelemente neben denen gemäß Formel (I) und Formeln (II) bis (XXXXX) enthalten, sind des weiteren solche, die mindestens noch eine weitere aromatische oder eine andere konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht unter die o. g. Gruppen fällt, d. h. die die Ladungsträgermobilitäten nicht oder nur wenig beeinflusst bzw. keine metallorganischen Komplexe darstellt. Derartige Strukturelemente können die Morphologie, aber auch die Emissionsfarbe der resultierende Polymere beeinflussen.

Bevorzugt sind dabei aromatische Strukturen, die 6 bis 40 C-Atome aufweisen oder auch Stilben- oder Bisstyrylarylenderivate, die jeweils mit einem oder mehreren nicht aromatischen Resten R<sup>1</sup> substituiert sein können.

Besonders bevorzugt ist dabei der Einbau von 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthracenyl-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyren-, 3,9- oder 3,10- Perylen-, 2,7- oder 3,6-Phenanthren-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4''-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 4,4'-Stilben- oder 4,4''-Bisstyrylarylenderivate.

Diese Strukturen sind auch in den eingangs zitierten Anmeldeschriften EP-A-0 707 020 und EP-A-0 894 107 aufgeführt, im Gegensatz zu den dortigen Angaben werden diese in die hier vorliegenden erfindungsgemäßen Polymere nur als zusätzliche Möglichkeiten, um weitere Modifikationen zu gestatten, eingeführt.

Derartige Strukturen sind vielfach in der Literatur bekannt und zum großen Teil auch kommerziell verfügbar. Eine Aufführung aller möglichen Synthesevarianten würde den Rahmen dieser Anmeldeschrift deutlich sprengen.

Die erfindungsgemäßen Polymere werden nun in der Regel durch Polymerisation von zwei oder mehreren Monomeren, von den mindestens eines anschließend Strukturen der Formel (I) und mindestens ein weiteres ausgewählt aus den Formeln (II) bis (XXXXX) ergibt, hergestellt.

Entsprechende Polymerisationsreaktionen gibt es prinzipiell relativ viele verschiedene, es haben sich jedoch die im folgenden aufgeführten Typen besonders bewährt. Grundsätzlich ergeben all diese Reaktionstypen C-C-Verknüpfungen:

(A) Polymerisation gemäß SUZUKI: Hierbei werden als Monomere zum einen Bishalogenide, zum anderen Bisboronsäuren und entsprechende -derivate, oder entsprechende Monohalogenid-monoboronsäurederivate, eingesetzt und unter Palladiumkatalyse, in Anwesenheit von Lösemitteln und basischen Bedingungen gekuppelt. Derartige Reaktionen, welche zu konjugierten Polymeren führen, sind bereits vielfach beschrieben. Es gibt eine ganze Reihe von Vorschlägen, wie derartige Reaktionen effizient ablaufen und zu hochmolekularen Polymeren führen; diese sind u. a. in den folgenden Stellen aufgeführt: (i) EP 707.020, (ii) EP 842.208, (iii) EP 1.025.142, (iv) WO 00/53656, und (v) in den darin zitierten Literaturstellen. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung erachtet.

(B) Polymerisationen gemäß YAMAMOTO: Hierbei werden als Monomere ausschließlich Bishalogenide verwendet. Diese werden in Anwesenheit von Lösemitteln, einer Nickel-verbindung, eventuell einer Base und gegebenenfalls eines Reduktionsmittels sowie weiterer Liganden durchgeführt. Derartige Reaktionen, welche zu konjugierten Polymeren führen, sind bereits öfters beschrieben. Es gibt einige Vorschläge, wie derartige Reaktionen effizient ablaufen und zu hochmolekularen Polymeren führen; diese sind u. a. in den folgenden Stellen aufgeführt: (i) M. Ueda et al., *Macromolecules*, **1991**, 24, 2694, (ii) T. Yamamoto et al., *Macromolecules* **1992**, 25, 1214, (iii) T. Yamamoto et al., *Synth. Met.* **1995**, 69, 529-31, (iv) T. Yamamoto et al., *J. Organometallic Chem.*

1992, 428, 223, (v) I. Colon et al., *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.* **1990**, 28, 367, (vi) T. Yamamoto et al., *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 341. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung erachtet.

(C) Polymerisationen gemäß STILLE: Hierbei werden als Monomere zum einen Bishalogenide, zum anderen Bisstannane, oder entsprechende Monohalogenidmonostannane, eingesetzt und unter Palladiumkatalyse, in Anwesenheit von Lösemitteln und eventuell basischen Bedingungen gekuppelt. Derartige Reaktionen, welche zu konjugierten Polymeren führen, sind bereits beschrieben. Es gibt hier allerdings noch nicht so weite Ausarbeitungen, wie dies im Falle der SUZUKI- oder YAMAMOTO-Kupplung der Fall ist. Ein konjugiertes Polymer, welches durch STILLE-Kupplung erhalten wurde, wird z. B. in W. Schorf et al., *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, 15, 889 beschrieben. Eine Übersicht über die Möglichkeiten und die Schwierigkeiten der STILLE-Reaktion gibt u. a. V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott (Hers.) **"The Stille Reaction" 1998**, Verlag: Wiley, New York, N. Y. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung erachtet.

Nach der durchgeführten Polymerisation (Polykondensation) müssen die synthetisierten Polymere zunächst vom Reaktionsmedium abgetrennt werden. Dies geschieht in der Regel durch Ausfällen in einem Nicht-Lösemittel. Anschließend müssen die erhaltenen Polymere aufgereinigt werden, da gerade der Gehalt an organischen niedermolekularen Verunreinigungen und auch der Ionengehalt bzw. Gehalt an sonstigen anorganischen Verunreinigungen teilweise sehr starke Auswirkungen auf die Anwendungseigenschaften der Polymere in PLEDs haben. So können niedermolekulare Bestandteile zum einen die Effizienz erheblich absenken, aber auch die operative Lebensdauer dramatisch verschlechtern. Analoges gilt für die Anwesenheit von anorganischen Verunreinigungen.

Geeignete Reinigungsverfahren sind zum einen Umfällvorgänge, bei denen das Polymer mehrfach gelöst und in einem Nicht-Lösemittel gefällt wird. Es ist dabei sinnvoll, die Polymerlösung über einen Filter zu geben, um von ungelösten Bestandteilen (Gelpartikel) und auch Staubpartikeln abzutrennen. Eine weitere Möglichkeit ist das Verwenden von Ionenaustauschern, um den Gehalt an Ionen zu



erniedrigen. Hierbei kann auch das Ausrühren einer Polymerlösung mit einer wässrigen Lösung, welche z. B. chelatisierende Liganden enthält, helfen. Auch weitere organische oder anorganische Extraktionsverfahren, z. B. mit Lösemittel / Nicht-Lösemittelgemischen, oder mit überkritischem CO<sub>2</sub> können hier deutliche Verbesserungen bringen.

Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Polymere können nun in PLEDs verwendet werden. Dazu wird in der Regel folgendes allgemeine Verfahren verwendet, daß natürlich für den Einzelfall dann entsprechend anzupassen ist:

- Ein Substrat (z. B. Glas oder auch ein Kunststoff, wie speziell behandeltes PET) wird mit einem transparenten Anodenmaterial beschichtet (beispielsweise Indium-Zinn-Oxid, ITO); anschließend wird die Anode (z. B. photolithografisch) der gewünschten Anwendung gemäß strukturiert und verschaltet. Es kann hier auch sein, daß das ganze Substrat und die entsprechende Verschaltung zunächst über einen recht aufwendigen Prozeß erzeugt wird, um dadurch eine sogenannte Aktiv-Matrix-Steuerung zu ermöglichen.
- Anschließend wird entweder vollflächig, oder nur auf die aktiven (= anodischen) Stellen i. d. R. zunächst ein leitfähiges Polymer, z. B. ein dotiertes Polythiophen- oder Polyanilinderivat, aufgebracht. Dies erfolgt in aller Regel durch Beschichtungsverfahren, welche eine Dispersion des entsprechenden Polymers aufbringen. Hierzu eignen sich prinzipiell die weiter unten für das lichtemittierende Polymer beschriebenen Verfahren. Die Schichtdicke dieser Polymerlage kann in weiten Bereichen variieren, wird aber für die praktische Anwendung im Bereich zwischen 10 und 1000 nm, bevorzugt zwischen 20 und 500 nm liegen.
- Darauf bringt man dann, je nach Anwendung, eine Lösung eines erfindungsgemäßen Polymers auf. Für mehr- oder vollfarbige Anzeigeelemente (Displays) werden dann mehrere verschiedene Lösungen in verschiedenen Regionen aufgebracht, um entsprechende Farben zu erzeugen. Die erfindungsgemäßen Polymeren werden dazu zunächst einzeln (es kann auch empfehlenswert sein, Blends von zwei oder mehr Polymeren zu verwenden) in einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöst, eventuell mechanisch nachbehandelt und schließlich filtriert. Da die organischen

Polymere und v. a. die Grenzschichten (Interface) in der PLED teilweise extrem durch Sauerstoff oder andere Luftbestandteile beeinflußt werden, empfiehlt es sich, diese Operation unter Schutzgas durchzuführen. Als Lösemittel eignen sich aromatische Flüssigkeiten wie beispielsweise Toluol, Xylol, Anisol, Chlorbenzol, aber auch andere, wie beispielsweise cyclische Ether (z. B. Dioxan, Methyldioxan) oder auch Amide, wie beispielsweise NMP oder DMF, aber auch Lösemittelgemische, wie diese in der nicht offengelegten Anmeldeschrift DE 10111633.0 beschrieben werden.

Mit diesen Lösungen können nun die vorher beschriebenen Träger beschichtet werden, und zwar entweder ganzflächig z. B. durch Spin-Coat-Verfahren oder Rackel-Techniken, oder aber auch aufgelöst durch Druckverfahren, wie Tintenstrahldrucken, Off-Set-Drucken, Screen-Printing-Verfahren, Tiefdruckverfahren, und ähnlichen.

Diese o. g. Lösungen sind neu und damit ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

- Auf diese Polymerschichten können nun wahlweise noch Elektroneninjektionsmaterialien aufgebracht werden, z. B. durch Aufdampfen, oder auch aus Lösung, durch Methoden, wie diese für die emittierenden Polymere beschrieben wurden. Als Elektroneninjektionsmaterialien können beispielsweise niedermolekulare Verbindungen, wie Triarylboranverbindungen oder auch Aluminium-trishydroxychinolinat ( $\text{Alq}_3$ ), aber auch entsprechende Polymere, wie beispielsweise Poly-pyridinderivate und ähnliche, verwendet werden. Es ist auch möglich, dünne Schichten des emittierenden Polymers durch entsprechendes Dotieren, zu Elektroneninjektionsschichten umzuwandeln.
- Daran anschließend wird eine Kathode aufgedampft. Dies erfolgt i. d. R. durch einen Vakuumprozeß und kann beispielsweise sowohl durch thermisches Bedampfen als auch durch Plasmaspritzen (Sputtern) geschehen. Die Kathode kann dabei vollflächig oder auch durch eine Maske strukturiert aufgebracht werden. Als Kathode werden i. d. R. Metalle mit geringer Austrittsarbeit, z. B. Alkali-, Erdalkali- und f-Übergangsmetalle, wie z. B. Li, Ca, Mg, Sr, Ba, Yb, Sm, oder auch Aluminium, oder auch Legierungen von Metallen, oder auch mehrlagige Strukturen mit verschiedenen Metallen verwendet. Bei letzterem

können auch Metalle mitverwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen das Metall und das emittierende Polymer bzw. die Elektroneninjectionsschicht, eine sehr dünne dielektrische Schicht (z. B. LiF oder ähnliches) einzubringen. Die Kathoden sind i. d. R. zwischen 10 und 10000 nm, bevorzugt zwischen 20 und 1000 nm, dick.

- Anschließend werden die so erzeugten PLEDs bzw. Displays entsprechend angeschlossen und verkapselt um dann getestet oder verwendet zu werden.

Wie oben beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in den derart hergestellten PLEDs oder Displays.

Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer PLED Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, daß die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder daß sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht).

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polymers in einer PLED, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine PLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Transportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

PLEDs finden z.B. Anwendung als selbstleuchtende Anzeigeelemente, wie Kontrollampen, alphanumerische Displays, mehr- oder vollfarbigen Displays, Hinweisschilder, und in optoelektronischen Kopplern.

Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere oder Blends aus erfindungsgemäßen Polymeren in Bezug auf PLEDs und den entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z. B. für Organische Integrierte Schaltungen (O-ICs), in Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), in Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), für Organische Solarzellen (O-SCs) oder auch Organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus der Beschreibung und den aufgeführten Beispielen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Lösungen bereiten und diese anwenden, um daraus Schichten zu erzeugen.

#### **Teil A:        Synthese der Monomere:**

##### **A1:    Monomere für Einheiten gemäß Formel (I) (Spiro-Verbindungen)**

###### **A1.1. Herstellung symmetrischer Spiro-Monomere**

*Herstellung von 2,7-Dibromo-2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren (S-SY1) und 2',3',6',7'-Tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester (S-SY2)*

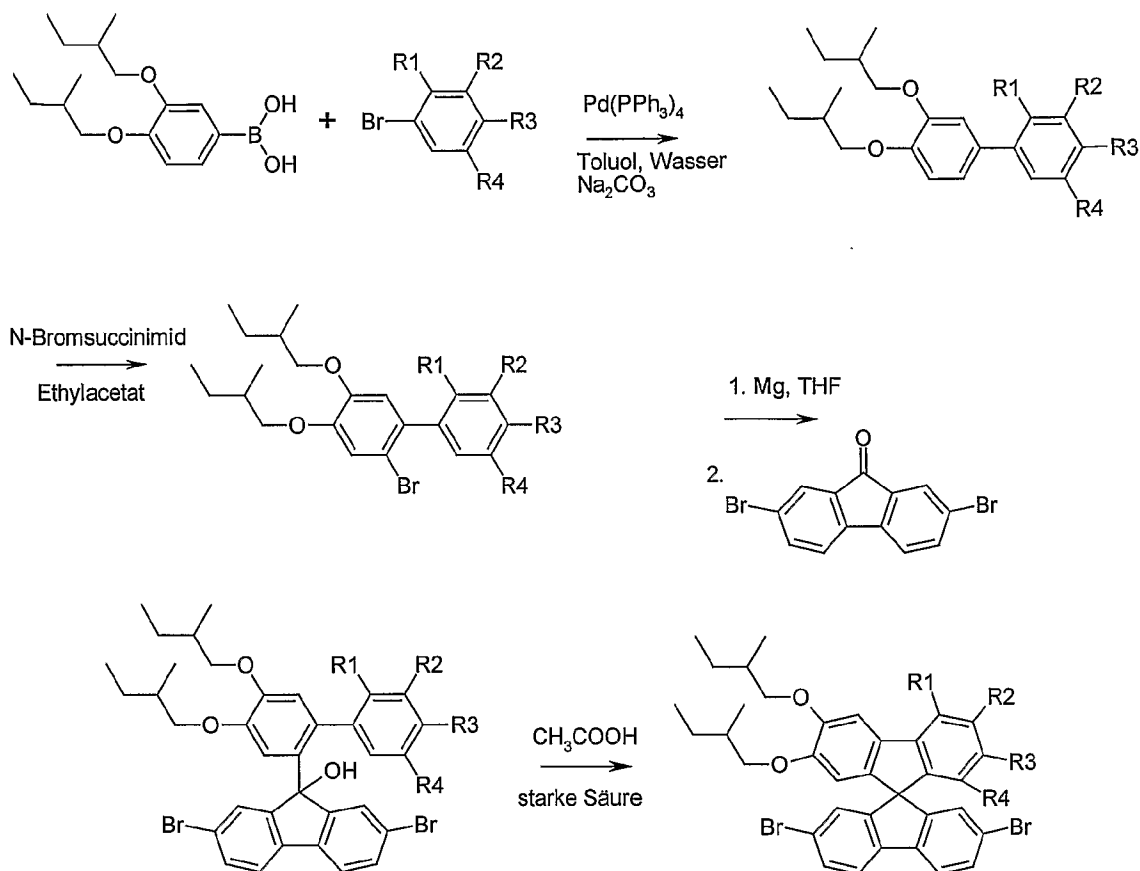
*Herstellung von 2,7-Dibrom-2',7'-di-tert-butyl-spirobifluoren (S-SY3)*

*Herstellung von 2',7'-Di-t-butyl-spirobifluoren-2,7-bisboronsäureglycolester (S-SY4)*

Die Synthese ist in der nicht-offengelegten deutschen Anmeldeschrift DE 10114477.6 beschrieben.

###### **A1.2. Herstellung unsymmetrischer Spiro-Monomere**

Die Herstellung der unsymmetrischen Spirobifluorenmonomere wurde nach dem folgenden Schema durchgeführt:



Für Monomer **S-US1** wird die Synthese ausführlich beschrieben, die weiteren Monomere sind analog dazu hergestellt worden.

Herstellung von 2,7-Dibromo-8'-*t*-butyl-5'-(4''-*t*-butylphenyl)-2',3'-bis(2-methylbutyloxy)spirobifluoren (**S-US1**)

*Darstellung von 5'-t-Butyl-2'-(4''-t-butylphenyl)-2,3-bis(2-methylbutyloxy)biphenyl*

205.5 g (0.595 mol) 2-Brom-4,4'-di-*t*-butylbiphenyl, 188.7 g (0.641 mol) 3,4-Bis(-2-methylbutyloxy)benzolboronsäure und 177.2 g (1.282 mol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wurden in 840 mL Toluol und 840 mL  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert und 1 Stunde mit  $\text{N}_2$  gesättigt. Anschließend wurde unter Schutzgas 1.48 g (1.28 mmol)  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  zugegeben und das Gemisch für ca. 8 h unter Schutzgasüberlagerung bei Rückfluss kräftig gerührt. Es wurden 630 mL 1%ige NaCN-Lösung zugegeben und für 2 h gerührt.

Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser nachgewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und anschließend am Rotationsverdampfer vollständig eingeeengt.

Man erhielt 300.2 g (98%) eines leicht braunen Öls, welches lt.  $^1\text{H}$  NMR 97%ig war und direkt in die Folgereaktion eingesetzt wurde.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): [ppm] = 7.5-7.3 (m, 3 H); 7.23 (m, 2 H); 7.08 (m, 2H); 6.81-6.87 (m, 2H); 6.51 (d, 1H); 3.87-3.7 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 3.44-3.30 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 1.88 (m, 1H, H-C); 1.71 (m, 1H, H-C); 1.62-1.42 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 1.39 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.29 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.10-1.33 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 1.07-0.83 (m, 12 H, 4 x  $\text{CH}_3$ ).

*Darstellung von 2-Bromo-5'-t-butyl-2'-(4"-t-butylphenyl)-4,5-bis(2-methylbutyloxy)biphenyl*

300.2 g (0.583 mol) 5'-t-Butyl-2'-(4"-t-butylphenyl)-2,3-bis(2-methylbutyloxy)biphenyl wurden in 500 mL Ethylacetat unter Schutzgas gelöst und auf 0 °C gekühlt. Danach wurden 103.8 g (0.583 mol) N-Bromsuccinimid als Feststoff zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Umsetzung war nach 1h abgeschlossen. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen, getrocknet, einrotiert und anschliessend aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 294.1 g (85%) eines farblosen Feststoffes, welcher lt.  $^1\text{H}$ -NMR eine Reinheit von >99% und lt. HPLC von 99.7% aufwies.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): [ppm] = 7.45-7.35 (m, 3 H); 7.19 (m, 2 H); 7.06 (m, 3H); 6.50 (d, 1H); 3.87-3.70 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 3.55-3.25 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 1.88 (m, 1H, H-C); 1.67 (m, 1H, H-C); 1.62-1.42 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ); 1.38 (s+m, 10H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3+1\text{H}$ ); 1.27 (s+m, 10H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3+1\text{H}$ ); 1.15 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ); 1.12 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 0.95 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 0.9-0.8 (m, 6H, 2 x  $\text{CH}_3$ ).

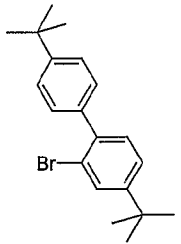
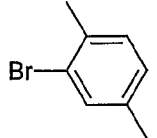
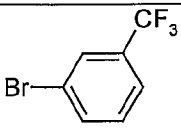
*Darstellung von 2,7-Dibromo-8'-t-butyl-5'-(4"-t-butylphenyl)-2',3'-bis(2-methylbutyloxy)spirobifluoren, (S-US1)*

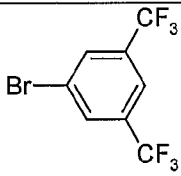
294 g (0.495 mol) 2-Bromo-5'-t-butyl-2'-(4"-t-butylphenyl)-4,5-bis(2-methylbutyloxy)biphenyl wurden in 700 mL destilliertem THF gelöst. 12.4 g (0.510 mol) Magnesiumspäne sowie einige Kristalle Jod wurden in einem unter Schutzgas gelagerten Kolben vorgelegt. Es wurde kurz erhitzt und 10% der Eduktmenge in THF zugegeben. Nach dem Anspringen der Reaktion gab man den Rest so zu, daß das Reaktionsgemisch ohne weitere Wärmezuführung von selbst am Rückfluß siedete (eine Stunde). Man ließ weitere 3 h refluxieren und gab danach noch weitere 100 mL destilliertes THF zu. Eine Suspension von 189.7 g (561.2 mmol) 2,7-

Dibromfluoren-9-on in 500 mL destilliertem THF wurde auf 0 °C abgekühlt. Die Grignardlösung wurde nun bei einer Temperatur von 0-5 °C zu der Suspension getropft. Anschließend wurde für 90 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Kühlung auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit einer Mischung aus 600 mL Eiswasser, 33.2 mL HCl und 900 mL Ethylacetat versetzt und die organische Phase je zweimal mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen, anschließend getrocknet und einrotiert. Dieses leicht braune Öl wurde mit 3000 mL Eisessig und 21 mL 37%iger Salzsäure unter Schutzgas zum Sieden erhitzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Es wurde noch 2 h erhitzt, auf RT abgekühlt, der Feststoff abgesaugt und mit 1500 mL Eisessig nachgewaschen. Nach einmaliger Umkristallisation aus 2-Butanon ergaben sich 310.1 g (75%) des Produktes, welches eine Reinheit lt. <sup>1</sup>H-NMR von >99.5% und lt. HPLC von 99.8% aufwies.

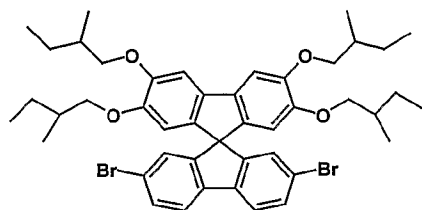
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): [ppm] = 7.67 (d, 2H); 7.55 (d, 2H); 7.53-7.43 (m, 5H); 7.26 (d, 1H); 6.97 (s, 1H); 6.27 (s, 1H); 5.60 (s, 1H), 3.40-3.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>); 1.67-1.55 (m, 2H, H-C); 1.42 (s+m, 11H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+2H); 1.19-1.01 (m, 2H); 1.27 (s+m, 10H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+1H); 1.15 (m, 1H, CH<sub>2</sub>); 1.12 (d, 3H, CH<sub>3</sub>); 0.95 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 0.82 (s+m, 21H, 1 x C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 4 x CH<sub>3</sub>).

Die weiteren Monomere sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

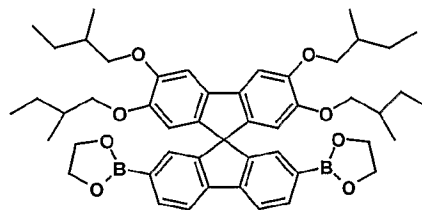
Monomer	Ausgangs-Arylbromid	Gesamtausbeute nach obigem Schema [%]	Reinheit lt. HPLC [%]
<b>S-US1</b>		62.5	99.8
<b>S-US2</b>		60.3	99.6
<b>S-US3</b>		27.8	99.8 (als Mischung aus 2 Isomeren ca. 70/30)

<b>S-US4</b>		44.2	99.3
--------------	---	------	------

Zum Überblick werden die Monomere gemäß Formel (I), deren Herstellung hier ausgeführt ist, in der folgenden Übersicht zusammengefaßt:



S-SY1



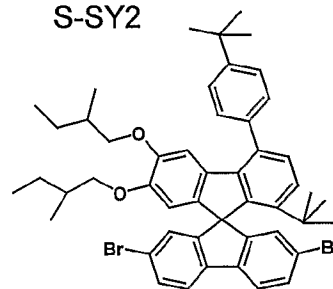
S-SY2



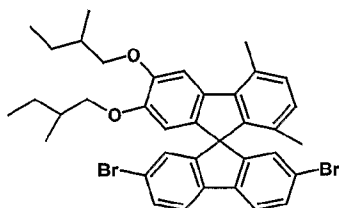
S-SY3



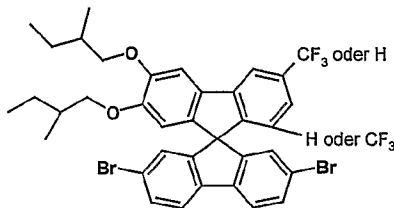
S-SY4



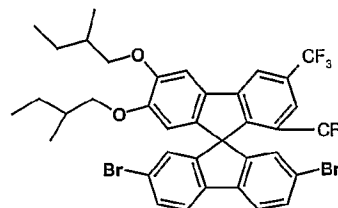
S-US1



S-US2



S-US3



S-US4

**A2: Monomere für Einheiten gemäß Formel (II) bis (V) (Triarylamine, Phenylendiaminderivate und Tetraarylbenzidine)**

Herstellung von *N,N'*-Bis(4-bromphenyl)-*N,N'*-bis(4-tert-butylphenyl)benzidin (**AM1**)

Herstellung von *N,N'*-Bis(4-bromphenyl)-*N,N'*-bis(4-methoxyphenyl)benzidin (**AM2**)

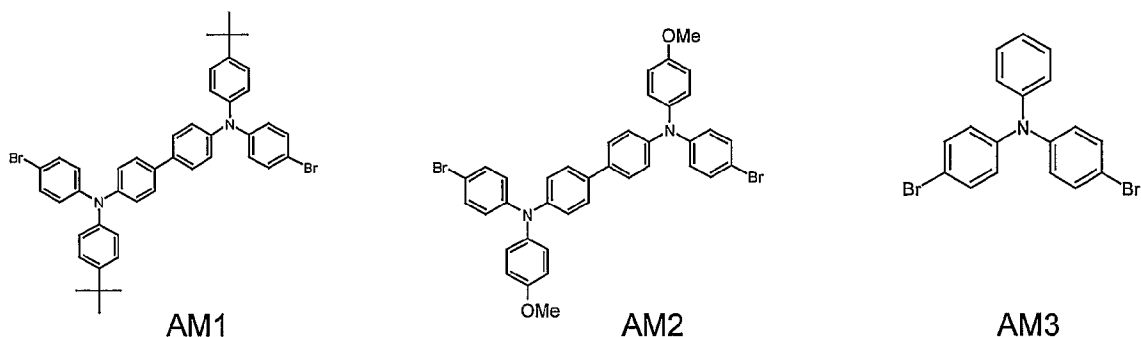
Herstellung von 4,4'-Dibromtriphenylamin (**AM3**)

Die Synthese ist in der nicht-offengelegten deutschen Anmeldeschrift

DE 10114477.6 beschrieben.

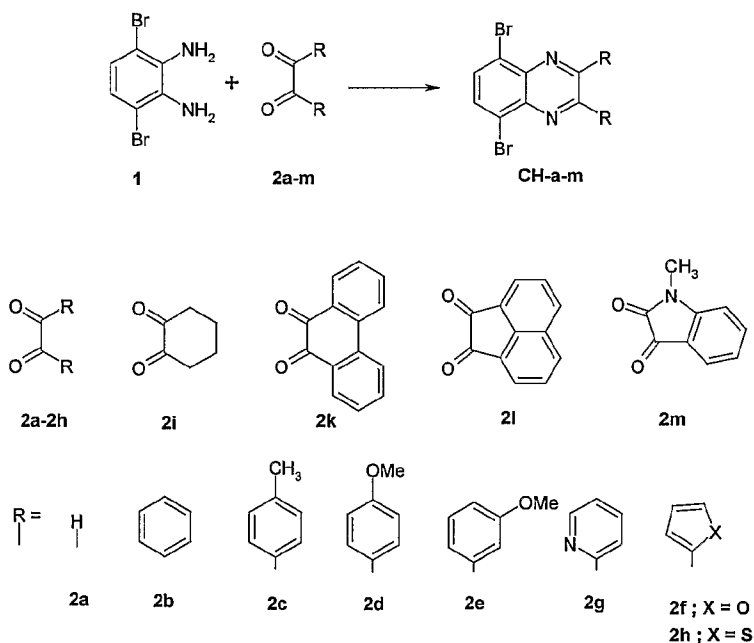


Zum Überblick werden die Monomere gemäß Formeln (II) bis (V), deren Herstellung hier ausgeführt ist, in der folgenden Übersicht zusammengefaßt:



### A3: Monomere für Einheiten gemäß Formel (XXVI)

Die Herstellung substituierter Chinoxalin-Monomere wurde analog dem folgenden Schema durchgeführt:



#### Herstellung von 5,8-Dibrom-diphenyl-Chinoxalin (CH-b).

Eine Lösung aus 5.3 g (20 mmol), 3,6-Dibrom-1,2-phenyldiamin **1**, 4 g (19 mmol) Benzil **2b**, 4.2 g Natriumacetat und 150 mL Eisessig wurden 4 h unter Rückfluß erhitzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 100 mL Wasser gewaschen und zweimal aus Dioxan umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum bei 50 °C erhielt

man das reine Produkt in Form farbloser Kristalle, die nach HPLC eine Reinheit von ca. 99.5 % aufwiesen. Die Ausbeute betrug 6.45 g (73 %).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): [ppm]= 7.92 (s, 2H), 7.67 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 1.67$  Hz, 2H), 6.66 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 1.67$  Hz, 2H), 7.37 (m, 6H).

Analog wurden die anderen Chinoxalin-Monomere **CH-a** und **CH-c** bis **CH-m** dargestellt. Die einzelnen Chinoxalin-Monomere können dem oben abgebildeten Schema entnommen werden.

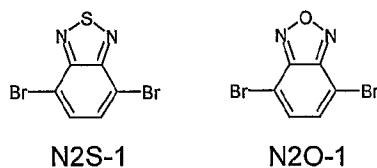
**A4: Monomere für Einheiten gemäß Formeln (XXIX) und (XXX)**

*Herstellung von 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (**N2S-1**)*

*Herstellung von 4,7-Dibrombenzofurazon (**N2O-1**)*

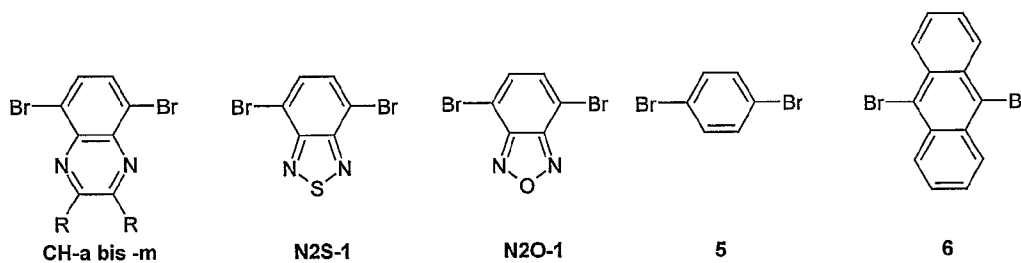
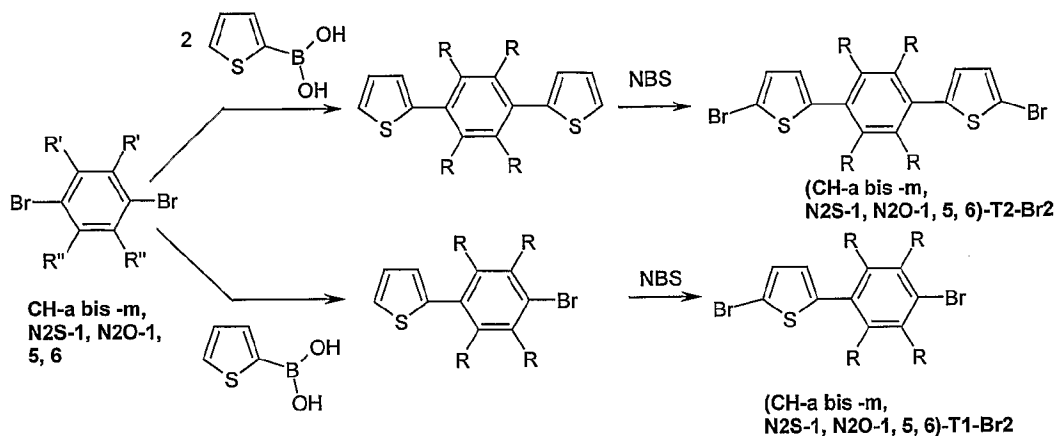
Die Synthese ist in der nicht-offengelegten deutschen Anmeldeschrift DE 10114477.6 beschrieben.

Für die bessere Übersichtlichkeit sind die beschriebenen Monomere, gemäß Formeln (XXIX) und (XXX), in der folgenden Grafik zusammengefaßt.



**A5: Monomere für Einheiten gemäß Formeln (XXXI) bis (XXXXVI)**

Derartige Monomere wurden gemäß dem folgenden Schema dargestellt:

**Herstellung von Bis-4,7-(2'-brom-5'-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol (N2S-1)-T2-Br2.*****Herstellung von Bis-4,7-(thien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol***

Zur einer mit Stickstoff gesättigten Mischung bestehend aus 52.92 g (180 mmol) 1',4'-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol, 60 g (468.9 mmol) 2.6 eq. Thiophen-2-boronsäure, 149 g (702 mmol) 3.9 eq.  $K_3PO_4$ , 1 L Dioxan und 1 L Wasser wurden 13.5 g (11.7 mmol) 0.065 eq.  $Pd(PPh_3)_4$  gegeben und die Suspension für 7 h auf 80 °C erhitzt. Danach wurden 0.8 g NaCN zugegeben und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit  $H_2O$  gewaschen und anschließend über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und zweimaliger Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2/MeOH$  erhielt man dunkelrote Nadeln, die lt. HPLC eine Reinheit von ca. 99% aufwiesen. Die Ausbeute betrug 43 g (80%).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz): [ppm]= 8.11 (dd,  $^3J_{HH} = 3.68$  Hz, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.46 (dd,  $^3J_{HH} = 5.2$  Hz, 2H), 7.21 (dd,  $^3J_{HH} = 5.2$  Hz, 2H).

**Herstellung von Bis-4,7-(2'-brom-5'-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol (*N2S-1*)-T2-Br2**

Zu einer Lösung von 7.72 g (25.7 mmol) Bis-4,7-(thien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazolin in 770 mL Chloroform wurden bei RT in einer Schutzgasatmosphäre und unter Lichtausschuß 9.51 g (54 mmol) N-Bromsuccinimid innerhalb 15 min zugegeben. Die Mischung wurde für 6 h gerührt, anschließend wurden 80 mL ges. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lsg. zugegeben, die organische Phase abgetrennt und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus DMF/EtOH umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum bei 50 °C erhielt man das Produkt in Form gelboranger Kristalle, die nach HPLC eine Reinheit von ca. 99.6% aufwiesen. Die Ausbeute betrug 10 g (85%).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz): [ppm]= 8.17 (s, 2H), 7.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.2 Hz, 2H), 7.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.2 Hz, 2H).

Analog konnten die Verbindungen (**CH-a** bis **CH-m**, **5**, **6**)-T2-Br2 hergestellt werden.

**Herstellung von 4-Brom-7-(2'-brom-5'-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol (*N2S-1*)-T1-Br2****Herstellung von 4-Brom-7-(thien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol**

Zu einer mit Stickstoff gesättigten Mischung bestehend aus 52.92 g (180 mmol) 1',4'-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol, 30 g (234.4 mmol) 1.3 eq. Thiophen-2-boronsäure, 74.5 g (351 mmol) 1.95 eq. K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 2 L Dioxan und 2 L Wasser wurden 6.75 g (5.85 mmol) 0.032 eq. Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> gegeben und die Suspension für sieben h auf 80 °C erhitzt. Danach wurden 0.8 g NaCN zugegeben und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit H<sub>2</sub>O gewaschen und anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und zweimaliger Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH erhielt man dunkelrote Nadeln, die nach HPLC eine Reinheit von ca. 99 % aufwiesen. Die Ausbeute betrug 30 g (60%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): [ppm]= 8.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.9 Hz, 2H), 7.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2H), 6.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2H), 7.40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, 2H), 7.12 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, 2H).

**Herstellung von 4-Brom-7-(2'-brom-5'-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol (*N2S-1*)-T1-Br2**

Zu einer Lösung von 2.93 g (9.9 mmol) 4-Brom-7-(thien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazolin in 250 mL Chloroform und 150 mL Ethylacetat wurden bei RT in einer

Schutzgasatmosphäre und unter Lichtausschuß 2.1 g (11.38 mmol) N-Bromsuccinimid innerhalb 15 min zugegeben. Die Mischung wurde für 6 h gerührt, anschließend wurden 50 mL ges.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  Lsg. zugegeben, die organische Phase abgetrennt und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus DMF/EtOH umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum bei 50 °C erhielt man die Dibromverbindung in Form gelboranger Kristalle, die nach HPLC eine Reinheit von ca. 99.6 % aufwiesen. Die Ausbeute betrug 3.2 g (87%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): [ppm]= 8.07 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H), 8.01 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H), 7.93 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.0$  Hz, 1H), 7.38 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.0$  Hz, 1H).

Analog konnten die Verbindungen (CH-a bis CH-m, 5, 6)-T1-Br2 hergestellt werden.

**A6: Herstellung weiterer Monomere, die in Copolymeren Verwendung finden können:**

*Herstellung von 1-(2-Ethylhexyloxy)-4-methoxy-2,5-bis-(4-brom-2,5-dimethoxystyryl)-benzol (MX-1)*

10.5 g (19.5 mmol) 1-(2-Ethylhexyloxy)-4-methoxy-2,5-methylenphosphonat wurden in 85 mL trockenem DMF gelöst und unter Stickstoff mit 2.4 g (43 mmol) NaOMe und anschließend mit 10.6 g (43 mmol) 4-Brom-2,5-dimethoxybenzaldehyd versetzt. Die orange Suspension wurde für 5 h bei RT gerührt, auf Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag abfiltriert, mit MeOH und *n*-Hexan gewaschen und zweimal aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Man erhielt 11.8 g (83%) des Bisphenylen-vinylens als gelbe Nadeln mit einem Gehalt von 99.8%, bestimmt durch RP-HPLC.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): [ppm] = 7.43 (m, 4H), 7.18 (s, 1 H), 7.17 (s, 1H), 7.14 (s, 2H), 7.10 (s, 2H), 3.97 (m, 2H), 3.93 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 3.85 (s, 6H), 1.81 (m, 1H), 1.61 (m, 4H), 1.35 (m, 4H), 0.98 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 3H), 0.89 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 3H).

*Herstellung von 2,3,6,7-Tetra-(2-Methylbutyloxy)-2',7'-(4-bromstyryl)-9,9'-spirobifluoren (MX-2)*

12.8 g (13.8 mmol) 2,3,6,7-(2-Methylbutyloxy)-9,9'-spirobifluoren-2',7'-methylenphosphonat wurden in 60 mL trockenem DMF gelöst, nacheinander 1.7 g NaOMe und 5.6 g (30.4 mmol) Brombenzaldehyd in 20 mL trockenem DMF zugegeben. Das

Gemisch wurde für 6 h auf 90 °C erhitzt, anschließend in Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit H<sub>2</sub>O, MeOH und Hexan gewaschen und zweimal aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Man erhielt das Spirobifluoren in Form gelber Plättchen mit einem Gehalt von 99.7%, bestimmt durch RP-HPLC.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): [ppm] = 7.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2H, Spiro), 7.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 2H, Spiro), 7.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.0 Hz, 4H Phenylen), 7.26 (m, 6H, Phenylen, Spiro), 6.91 (2 d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16.1 Hz, 4H, Olefin), 6.88 (s, 2H, Spiro), 6.2 (s, 2H, Spiro), 3.95 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.95 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.64 (m, 2H, CH), 1.48 (m, 2H, CH), 1.34 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.18 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.99 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

#### *Herstellung von 1,4-Dibrom-2,5-(4-fluorstyryl)-benzol (MX-3)*

15.3 g 1,4-Dibrombenzol-2,5-methylenphosphonat wurden in 60 mL DMF gelöst, 3.3 g (60 mmol) NaOMe zugegeben und anschließend die Lösung von 7.1 g (57 mmol) in 10 mL DMF unter Wärmetönung zugetropft. Nach 10 min wurde die gelbe Lösung in Wasser gegossen, der gelbe, filzige Feststoff abgesaugt und mit Wasser, MeOH und Hexan gewaschen. Nach dreimaliger Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub> erhielt man 10 g (70%) gelbe Nadeln mit einer Reinheit von 99.9% (RP-HPLC).

<sup>1</sup>H NMR (Tetrachlorethan D<sub>2</sub>, 500 MHz): [ppm] = 7.85 (s, 2H, Dibromphenyl), 7.53 (m, 4H, Phenylen), 7.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16.1 Hz, 2H, Olefin), 7.09 (m, 4H, Phenylen), 7.04 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16.1 Hz, 2H, Olefin).

#### *Herstellung von 2,7-Dibrom-2',7'-N,N-diphenylamino-9,9'-spirobifluoren (MX-4)*

(A) 2,7-Diiod-2',7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren:

92.0 g (194.1 mmol) 2,7-Dibromspirobifluoren wurden in 200 mL CHCl<sub>3</sub> gelöst, 100.1 g (233 mmol) Bis-(trifluoracetoxyl)-iodbenzol und 59.0 g I<sub>2</sub> zugegeben und die Mischung unter Stickstoff bei RT für 12 h gerührt. Die Suspension wurde filtriert, der Rückstand mit CHCl<sub>3</sub> gewaschen und zweimal aus 1,4-Dioxan umkristallisiert. Die Ausbeute an diiodiertem Spirobifluoren betrug 121.4 g (86%) bei einer Reinheit von >99% (<sup>1</sup>H-NMR).

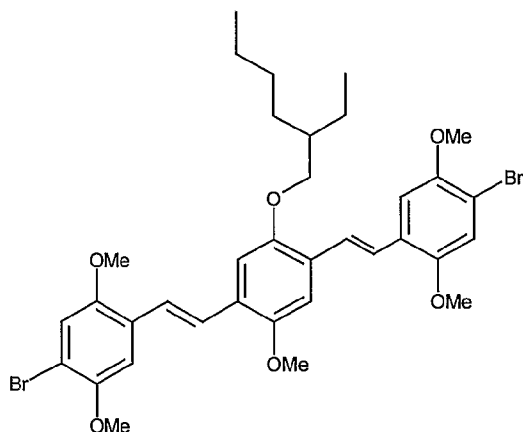
$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz): 8.04 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 2H), 7.88 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 2H), 7.82 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 2H), 7.66 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 2H), 6.98 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 2H), 6.83 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 2H).

(B) 2,7-Dibrom-2',7'-N,N-diphenylamino-9,9'-spirobifluoren (**MX-4**)

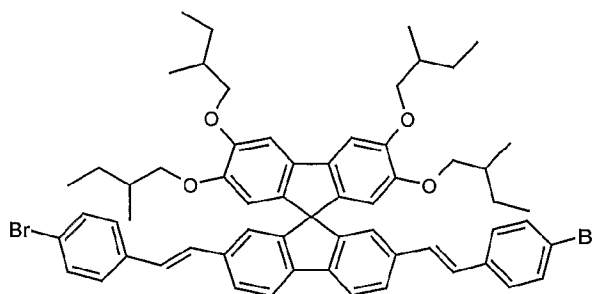
30.0 g (41 mmol) 2,7-Diod-2',7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren und 15.1 g (93 mmol) Diphenylamin wurden in Toluol gelöst, die Lösung mit  $\text{N}_2$  gesättigt und danach aufeinanderfolgend 93 mg (0.41 mmol)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 167 mg (0.82 mmol) Tris-*o*-tolylphosphan und 11 g (115 mmol)  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  gegeben und die entstandene Suspension für 12 h auf 70 °C erhitzt. Nach dieser Zeit tropfte man 20 mL 1%ige  $\text{NaCN}$ -Lsg. zu, ließ 2 h rühren und saugte den ausgefallenen Feststoff ab. Er wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  und EtOH gewaschen und dreimal aus Toluol umkristallisiert. Man isolierte 21.7 g (65%) des Diamins in Form farbloser Kristalle mit einer Reinheit von 99.6% (RP-HPLC).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz): [ppm] = 7.83 (m, 4H, Spiro), 7.56 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 2H, Spiro), 7.18 (m, 8H, N-Phenyl), 6.96 (m, 6H, N-Phenyl, Spiro), 6.88 (m, 10H, N-Phenyl, Spiro), 6.19 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 2H, Spiro).

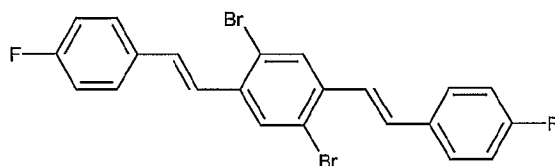
Zur besseren Übersicht sind die in A6 beschriebenen Monomere nochmals in der folgenden Grafik zusammengefaßt:



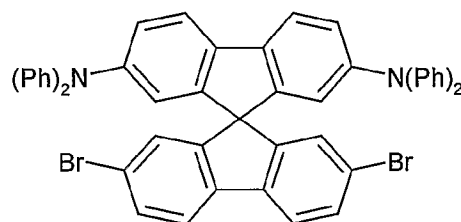
(MX-1)



(MX-2)



(MX-3)



(MX-4)

## Teil B: Herstellung der Polymere

Copolymerisation von 87.5 mol% 2,7-Dibromo-2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren (**S-SY1**), und 12.5 mol% von N,N'-Bis(4-brom)-phenyl-N,N'-bis-(4-tert-butylphenyl)-benzidin (**AM1**) durch **Yamamoto-Kupplung (Polymer P1)**

Unter Argon wurden 1.53 g (5.57 mmol) Ni(COD)<sub>2</sub> sowie 0.87 g (5.57 mmol) 2,2'-Bipyridyl in ein Schlenkgefäß überführt. 25 mL Dimethylformamid und 80 mL Toluol wurden zugegeben und die Mischung auf 80° C erwärmt. Nach 30 min wurde zuerst 0.379 g (3.51 mmol, 0.43 mL) 1,5-Cyclooctadien, dann eine Lösung von 1.768 g (2.11 mmol) 2,7-Dibrom-2',3',6',7'-tetra-(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren (**S-SY1**) und 0.183 g (0.242 mmol) N,N'-Bis(4-bromphenyl)-N,N'-bis-(4-tert-butylphenyl)-benzidin (**AM1**) in 20 mL Toluol zugeben. Nach 144 h wurde abgekühlt, 5 mL HCl in Dioxan zugeben und die Reaktionsmischung wurde 15 min gerührt. Es wurde 50 mL Chloroform zugeben und 15 min gerührt. Die organische Phase wurde zweimal mit je 100 mL 5M HCl und einmal mit 100 mL ges. NaHCO<sub>3</sub> Lösung gewaschen. Die



Lösung wurde in 450 mL Methanol gefällt und das rohe Polymer abgesaugt. Es wurde noch zweimal aus jeweils 100 mL THF/150 mL Methanol umgefällt. Man erhielt 1.30 g (2.24 mmol, 83%) faseriges, leicht gelbes Polymer **P1**.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.7–6.7 (m, 9.4H, Spiro, TAD); 6.2–6.0 (m, 2H, Spiro); 4.0–3.2 (2 x m, 7.2H,  $\text{OCH}_2$ ); 1.9–0.7 (m, Alkyl H, darunter bei 1.30 *t*-Butyl).

GPC: THF; 1 mL/min, Plgel 10 $\mu\text{m}$  Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm<sup>2</sup>, 35°C, RI Detektion:  $M_w$  = 155000 g/mol,  $M_n$  = 53000 g/mol

*Copolymerisation von 50 mol% 2',3',6',7'-Tetra-(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester (S-SY2), 40 mol% 2,7-Dibrom-2',3',6',7'-tetra-(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren (S-SY1) und 10 mol% N,N'-Bis(4-bromphenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)-benzidin (AM1) durch Suzuki-Reaktion (Polymer P2).*

8.0065 g (10.00 mmol) 2',3',6',7'-Tetra-(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester (S-SY2), 6.5499g (8.00 mmol) 2,7-Dibrom-2',3',6',7'-tetra-(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren (S-SY1), 1.5173 g (2.00 mmol) N,N'-Bis(4-bromophenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)benzidin (AM1), 9.67 g (42 mmol)  $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 30 mL Toluol, 15 mL Wasser und 0.25 mL Ethanol wurden 30 min durch Durchleiten von  $\text{N}_2$  entgast. Anschließend wurden 175 mg (0.15 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  unter Schutzgas zugegeben. Die Suspension wurde unter  $\text{N}_2$ -Überlagerung bei 87 °C Innentemperatur (leichter Rückfluß) kräftig gerührt. Nach 4 Tagen wurden weitere 0.30 g 2',3',6',7'-Tetra-(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester zugesetzt. Nach weiteren 6 h Erhitzen wurden 0.3 mL Brombenzol zugesetzt und noch 3 h zum Rückfluß erhitzt.

Die Reaktionslösung wurde mit 200 mL Toluol verdünnt, die Lösung wurde mit 200 mL 2%iger wässriger NaCN Lsg. 3h ausgerührt. Dabei hellte sich die Mischung nahezu vollständig auf. Die organische Phase wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und durch Eintropfen in 800 mL Ethanol gefällt. Das Polymer wurde in 200 mL THF 1 h bei 40 °C gelöst, mit 250 mL MeOH ausgefällt, gewaschen und im Vakuum getrocknet. In 200 mL THF/ 250 mL Methanol wurde ein weiteres Mal umgefällt, abgesaugt und bis zur Massenkonzanz getrocknet. Man erhielt 12.25 g (18.8 mmol, 94 %) des Polymeren **P2** als leicht gelben Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.7–6.7 (m, 9.4H, Spiro, TAD); 6.2–6.0 (m, 2H, Spiro); 4.0–3.2 (2 x m, 7.2 H,  $\text{OCH}_2$ ); 1.9–0.7 (m, Alkyl H, darunter bei 1.30 *t*-Butyl).

GPC: THF; 1 mL/min, PLgel 10  $\mu$ m Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm<sup>2</sup>, 35 °C, RI Detektion:  
Mw = 124000 g/mol, Mn = 39000 g/mol.

*Beispiel P3 Copolymerisation von 50 mol% 2',3',6',7'-Tetra-(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester (S-SY2), 30 mol% 2,7-Dibromo-2',3',6',7'-tetra-(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren (S-SY1), 10 mol% 5,8-Dibromodiphenyl-chinoxalin (CH-b) und 10 mol% N,N'-Bis(4-bromophenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)-benzidin (AM1) durch Suzuki-Reaktion (Polymer P13).*

4.9124 g (6.00 mmol) 2',3',6',7'-Tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester (S-SY2), 8.0065g (10.00 mmol) 2,7-Dibromo-2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren (S-SY1), 0.8803g (2.00) 5,8-Dibromodiphenyl-Chinoxalin (CH-b), 1.5173 g (2.00 mmol) N,N'-Bis(4-bromophenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)benzidin (AM1), 9.67 g (42 mmol) K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, 30 mL Toluol, 15 mL Wasser und 0.25 mL Ethanol wurden 30 min durch Durchleiten von N<sub>2</sub> entgast. Anschließend wurde 175 mg (0.15 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> unter Schutzgas zugegeben. Die Suspension wurde unter N<sub>2</sub>-Überlagerung bei 87 °C Innentemperatur (leichter Rückfluß) kräftig gerührt. Nach 4 Tagen wurden weitere 0.30 g 2',3',6',7'-Tetra-(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester zugesetzt. Nach weiteren 6 h Erhitzen wurden 0.3 mL Brombenzol zugesetzt und noch 3 h zum Rückfluß erhitzt.

Die Reaktionslösung wurde mit 200 mL Toluol verdünnt und mit 200 mL 2%iger wässriger NaCN Lsg. 3 h ausgerührt. Dabei hellte sich die Mischung nahezu vollständig auf. Die organische Phase wurde mit H<sub>2</sub>O gewaschen und durch Eintropfen in 800 mL Ethanol gefällt. Das Polymer wurde in 200 mL THF 1 h bei 40 °C gelöst, mit 250 mL MeOH ausgefällt, gewaschen und im Vakuum getrocknet. In 200 mL THF/ 250 mL Methanol wurde ein weiteres Mal umgefällt, abgesaugt und bis zur Massenkonzanz getrocknet. Man erhielt 17.8 g (18.6 mmol, 93%) des Polymeren **P13** als leicht gelben Feststoff.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.8–6.7 (m, 9.6H, Spiro, TAD); 6.4–6.0 (m, 2H, Spiro); 4.0–3.4 (2 x m, 6.4H, OCH<sub>2</sub>); 1.9–0.7 (m, Alkyl H, darunter bei 1.30 *t*-Butyl).

GPC: THF; 1 mL/min, PLgel 10  $\mu$ m Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm<sup>2</sup>, 35 °C, RI Detektion:  
Mw = 54000 g/mol, Mn = 22000 g/mol.

*Beispiel P4 Copolymerisation von 50 mol% 2',3',6',7'-Tetra(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester (S-SY2), 30 mol% 2,7-Dibromo-2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren (S-SY1), 10 mol% N,N'-Bis(4-bromphenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)-benzidin (AM1) und 10 mol% 2,3,6,7-Tetra-(2-methylbutyloxy)-2',7'-(4-bromstyryl)-9,9'-spirobifluoren (MX-2) durch Suzuki-Reaktion (verbesserte Version) (Polymer P35\*).*

#### **Polymerisationsverfahren gemäß der nicht offengelegten Anmeldeschrift**

##### **DE 10159946.3:**

16.0131 g (20.00 mmol) 2',3',6',7'-Tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester (S-SY2), 9.8249 g (12.00 mmol) 2,7-Dibromo-2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren (S-SY1), 3.0346 g (4.00 mmol) N,N'-Bis(4-bromophenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)benzidin (AM1), 4.0923 g (4.00 mmol) 2,3,6,7-Tetra-(2-methylbutyloxy)-2',7'-(4-bromstyryl)-9,9'-spirobifluoren (MX-2), 19.57 g (85 mmol) K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, 250 mL Toluol, 250 mL Dioxan, 40 mL Wasser wurden 30 min durch Durchleiten von Argon entgast. Anschließend wurde eine Mischung von 2.25 mg (0.01 mmol) PdAc<sub>2</sub> und 18.3 mg (0.06 mmol) P(o-Tolyl)<sub>3</sub> in 1 mL Toluol unter Schutzgas zugegeben. Die Suspension wurde unter Argon-Überlagerung unter leichtem Rückfluß für ca. 5 h kräftig gerührt. In dieser Zeit wurde das Reaktionsgemisch zäh und fluoreszierte bläulich. Anschließend wurde zunächst 118 mg (0.4 mmol) 3,4-Bis-(2-methylbutyloxy)benzol-boronsäure in 150 mL Toluol zugegeben und für eine weitere Stunde refluxiert. Schließlich wurde noch 165 mg (0.5 mmol) 3,4-Bis-(2-methylbutyloxy)-brombenzol in weiteren 100 mL zugegeben und erneut für eine Stunde refluxiert.

Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt, die wässrige Phase abgetrennt; anschließend wurde zweimal mit je 250 mL einer 5%igen Natrium-diethyl-dithiocarbamat-lösung in Wasser bei 60°C ausgerührt. Danach wurde dreimal mit je 250 mL Wasser ausgerührt, mit 750 mL THF verdünnt und schließlich durch Zugabe von 2 L Methanol das Rohpolymer ausgefällt. Dieses wurde durch zweimaliges Umfällen aus THF (1%ige Lösung) in Methanol weiter aufgereinigt. Endreinigung erfolgte durch Soxhletextraktion mit Methanol / THF (1 : 1) für ca. 48 h.

Es wurden 24.14 g (90%) Polymer als gelbe Fasern erhalten.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.8–6.2 (m, 12.6 H, Spiro, Vinyl, TAD); 4.0–3.3 (2 x m, 7.2 H,  $\text{OCH}_2$ ); 1.9–0.7 (m, 34.2 H, Alkyl H, darunter bei 1.25 *t*-Butyl).

GPC: THF; 1 mL/min, PLgel 10  $\mu\text{m}$  Mixed-B 2 x 300 x 7.5  $\text{mm}^2$ , 35 °C, RI Detektion:  $M_w = 830000$  g/mol,  $M_n = 220000$  g/mol.

Dieses Polymer hatte ein höheres Molekulargewicht, als das in der Tabelle (s. u.) angegebene Polymer **P35**, welches mit dem alten Polymerisationsverfahren dargestellt wurde.

Dadurch konnte auch noch einige Eigenschaftsveränderungen erzielt werden; einige weitere Angaben:

- Viskositätsangaben: Lösung (**P35\***) in Anisol / *o*-Xylol (14 g/L): 20.8 mPas (@  $40\text{s}^{-1}$ ) ; Lösung (**P35\***) in Tetralin (8 g/L): 15.8 mPas (@  $40\text{s}^{-1}$ ).
- EL-Daten: max. Eff.: 5.35  $\text{Cd/A}$ ; 3.8 V @  $100\text{ Cd/m}^2$ ; Farbe: hell-blau (CIE-1931:  $x/y = 0.18, 0.25$ ); operative Lebensdauer (@  $100\text{ Cd/m}^2$ ): 4000 h.

Weitere Polymere wurden analog den Beschreibungen für **P1**, **P2** und **P13** dargestellt. Die chemischen Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. All diese Polymere wurden auch für einen Einsatz in PLEDs untersucht. Wie PLEDs dargestellt werden können, ist zum einen oben schon ausgeführt und wird detaillierter noch in Teil C beschrieben.

Auch die wichtigsten Device-Eigenschaften (Farbe, Effizienz und Lebensdauer) sind in der Tabelle mit aufgeführt.

Polymer (Typ)*	Anteil der Monomere in der Polymerisation [%]				GPC**		Elektrolumineszenz***				Visco. ****	
	Monom. 1	Monom. 2	Monom. 3	Monom. 4	M <sub>w</sub> (1000 g/mol)	M <sub>n</sub> (1000 g/mol)	λ <sub>max</sub> [nm]	Max. Eff [Cd/A]	Spannung bei 100Cd/m <sup>2</sup> [V]	EL- Farbe	Lebensdauer bei 100 Cd/m <sup>2</sup> [h]	Geltemp. [°C]
P1 (Y)	87.5% S-SY1	12.5% AM1			155	53	465	2.7	4.0	Blau	800	< 0 °C
P2 (S)	50% S-SY2	40% S-SY1	10% AM1		124	39	463	2.8	4.5	Blau	1250	< 0 °C
P3 (S)	50% S-SY2	40% S-US1	10% AM1		101	41	465	2.6	4.5	Blau	1150	< 0 °C
P4 (S)	50% S-SY2	40% S-US2	10% AM1		90	40	470	3.0	4.7	Blau	1550	10 °C
P5 (S)	50% S-SY2	40% S-US3	10% AM1		115	45	473	3.2	4.2	Blau	2250	< 0 °C
P6 (S)	50% S-SY2	40% S-US4	10% AM1		87	36	472	2.8	4.5	Blau	1250	< 0 °C
P7 (S)	50% S-SY2	40% S-SY3	10% AM1		120	46	467	1.9	5.1	Blau	610	10 °C
P8 (S)	50% S-SY4	40% S-SY1	10% AM1		110	38	468	1.8	5.3	Blau	410	15 °C
P9 (S)	50% S-SY2	40% S-SY1	10% AM2		89	30	470	2.2	5.0	Blau	900	< 0 °C
P10 (S)	50% S-SY2	40% S-SY1	10% AM3		83	29	465	1.6	5.8	Blau	800	< 0 °C
P11 (S)	50% S-SY2	40% S-SY1	10% AM1		124	39	463	2.8	4.5	Blau	1250	< 0 °C
P12 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-a	98	48	509	6.8	5.8	Grün	3000	< 0 °C
P13 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-b	77	32	516	7.6	4.6	Grün	4300	< 0 °C
P14 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-c	99	29	516	5.9	5.8	Grün	2800	< 0 °C
P15 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-d	110	51	545	6.9	4.7	Grün- gelb	4000	< 0 °C
P16 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-e	105	37	527	7.7	3.9	Grün	>5000	< 0 °C
P17 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-f	120	48	525	6.0	4.9	Grün	2100	< 0 °C
P18 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-g	29	10	525	3.1	7.1 #	Grün	---	~20 °C
P19 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-h	91	29	535	6.7	3.8	Grün	>5000	< 0 °C
P20 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	20% CH-h		87	36	534	6.1	4.1	Grün	4000	< 0 °C
P21 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-i	124	63	553	6.5	4.8	Grün- gelb	2500	< 0 °C
P22 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-k	54	20	541	2.2	5.8	Grün- gelb	---	~5 °C
P23 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-l	111	54	524	5.9	5.1	Grün	1800	< 0 °C
P24 (S)	50% S-SY2	20% S-SY1	20% MX-4	10% CH-b	138	56	516	8.8	3.8	Grün	>5000	< 0 °C
P25 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% N2S-1	98	37	551	7.1	4.9	Grün- gelb	1600	< 0 °C
P26 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% N2O-1	87	39	575	6.2	5.4	Gelb	1200	< 0 °C

Polymer (Typ)*	Anteil der Monomere in der Polymerisation [%]				GPC**		Elektrolumineszenz***				Visco. ****	
	Monom. 1	Monom. 2	Monom. 3	Monom. 4	M <sub>w</sub> (1000 g/mol)	M <sub>n</sub> (1000 g/mol)	λ <sub>max</sub> [nm]	Max. Eff. [Cd/A]	Spannung bei 100Cd/m <sup>2</sup> [V]	EL- Farbe	Lebensdauer bei 100 Cd/m <sup>2</sup> [h]	Geltemp. [°C]
P27 (S)	50% S-SY2	10% AM1	35%N2S-1	5%(N2S-1)-T2-Br2	89	40	632	1.5	3.6	Rot	>5000	< 0 °C
P28 (S)	50% S-SY2	10% AM1	35%N2S-1	5%(N2S-1)-T1-Br2	112	45	597	1.6	4.9	Rot-Orange	>5000	< 0 °C
P29(S)	50% S-SY2	10% AM1	35%N2S-1	5%(CH-b)-T2-Br2	56	20	619	1.5	3.5	Rot	>5000	< 0 °C
P30(S)	50% S-SY2	10% AM1	35%N2S-1	5%(CH-b)-T1-Br2	89	45	590	1.9	3.9	Rot-Orange	>5000	< 0 °C
P31(S)	50% S-SY2	10% AM1	35%N2S-1	5%(5)-T2-Br2	120	62	560	3.2	4.9	Gelb-Orange	---	< 0 °C
P32(S)	50% S-SY2	10% AM1	35%N2S-1	5%(6)-T2-Br2	79	30	575	1.0	6.9	Gelb-Orange	---	< 0 °C
P33(S)	50% S-SY2	10% MX-1	35%N2S-1	5%(N2S-1)-T2-Br2	117	48	642	1.9	3.0	Rot	>5000	< 0 °C
P34 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% MX-1	135	53	520	9.8	3.5	Grün	>5000	< 0 °C
P35 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% MX-2	102	45	475	4.0	4.2	Blau-Grün	2100	< 0 °C
P36 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% MX-3	65	25	460	2.0	4.4	Blau	1200	< 0 °C
P37 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% MX-4	128	60	468	3.2	4.0	Blau	2000	< 0 °C
P38 (S)	50% S-SY2	20% S-SY1	10% AM1	20% MX-4	99	39	468	3.2	3.8	Blau	1900	< 0 °C
P39 (Y)	80% S-SY1	10% AM1	10% MX-4	10% MX-4	176	76	466	3.3	4.0	Blau	2500	< 0 °C
P40 (S)	50% S-SY2	20% S-SY1	10% AM1	10% MX-4	112	60	517	10.2	3.0	Grün	>5000	< 0 °C
P41 (S)	50% S-SY2	20% S-SY1	10% AM1	10% CH-b	122	62	515	11.2	2.9	Grün	>5000	< 0 °C
V1 (S)	50% S-SY2	50% S-SY1			142	62	451	0.1	8.9	Blau	---	< 0 °C
V2 (S)	50% S-SY2	40% S-SY1	10% MX-1		102	60	518	2.1	9.3	Grün	100 h	< 0 °C
V3 (S)	50% S-SY2	25% S-SY1	25% MX-1		99	38	523	2.0	9.2	Grün	80 h	< 0 °C

\*S = Durch Suzuki-Polymerisation hergestellt (vgl. Bsp. P2), Y = Durch Yamamoto-Polymerisation hergestellt (vgl. Bsp. P1)

\*\* GPC Messungen THF; 1 mL/min, Pigel 10 µm Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm<sup>2</sup>, 35 °C, RI Detektion wurde gegen Polystyrol geeicht

\*\*\* Zur Herstellung der Polymer LEDs, siehe Teil C

\*\*\*\* Lösungen des Polymers (10 mg/mL) in Toluol wurden auf 60 °C erwärmt, mit 1 °C/Minute abgekühlt und die Viskosität wurde in einem Brookfield LVDV-III Rheometer (GP-41) gemessen. Bei der so ermittelten Geitemperatur trat ein starker Anstieg in der Viskosität auf.

# Aufgrund der schlechten Löslichkeit wurden die PLEDs aus Chlorbenzol hergestellt

**Teil C: Herstellung und Charakterisierung von LEDs:**

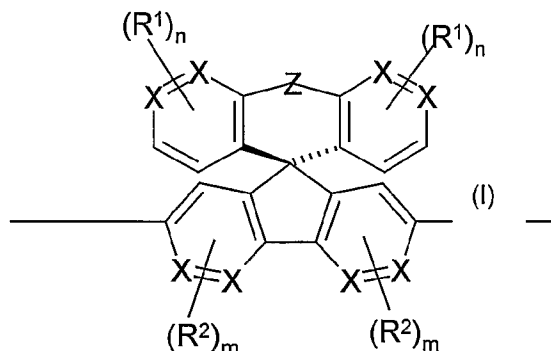
Die Herstellung von LEDs erfolgte nach dem im folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses mußte natürlich im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z.B. Polymerviskosität und optimale Schichtdicke des Polymers im Device) angepaßt werden. Die im nachfolgenden beschriebenen LEDs waren jeweils Zweischichtsysteme, d. h. Substrat//ITO//PEDOT//Polymer//Kathode. PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat, das z.B. von der BAYER AG als Baytron P<sup>TM</sup> bezogen werden kann.

**Allgemeines Verfahren zur Herstellung von hocheffizienten, langlebigen LEDs:**

Nachdem man die ITO-beschichteten Substrate (z. B. Glasträger, PET-Folie) auf die richtige Größe zugeschnitten hat, werden sie in mehreren Reinigungsschritten im Ultraschallbad gereinigt (z.B. Seifenlösung, Millipore-Wasser, Isopropanol). Zur Trocknung werden sie mit einer N<sub>2</sub>-Pistole abgepustet und in einem Exsikkator gelagert. Vor der Beschichtung mit dem Polymer werden sie mit einem Ozon-Plasma-Gerät für ca. 20 Minuten behandelt. Von dem jeweiligen Polymer wird eine Lösung (in der Regel mit einer Konzentration von 4-25 mg/mL in beispielsweise Toluol, Chlorbenzol, Xylol:Cyclohexanon (4:1)) angesetzt und durch Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Je nach Polymer kann es auch vorteilhaft sein, für einige Zeit bei 50 – 70 °C zu rühren. Hat sich das Polymer vollständig gelöst, wird es durch einen 5 µm Filter filtriert und bei variablen Geschwindigkeiten (400-6000) mit einem Spin-coater aufgeschleudert. Die Schichtdicken können dadurch im Bereich von ca. 50 und 300 nm variiert werden. Die Messungen erfolgen mit einem Dektak-Gerät wie in EP 1029019 beschrieben. Vorab wird meist auf das (strukturierte) ITO ein leitfähiges Polymer, bevorzugt dotiertes PEDOT oder PANI, aufgebracht. Auf die Polymerfilme werden noch Elektroden aufgebracht. Dies geschieht in der Regel durch thermisches Verdampfen (Balzer BA360 bzw. Pfeiffer PL S 500). Anschließend wird die durchsichtige ITO-Elektrode als Anode und die Metallelektrode (z. B. Ba, Yb, Ca) als Kathode kontaktiert und die Device-Parameter bestimmt. Die mit den beschriebenen Polymeren erhaltenen Resultate sind in der Tabelle in Teil B zusammengefaßt.

## Patentansprüche:

1. Konjugierte Polymere, die neben Einheiten der Formel (I)



zusätzlich noch ein oder mehrere Einheiten ausgewählt aus folgenden Gruppen 1 bis 4 enthalten, wobei

- Gruppe 1: für Einheiten steht, welche die Lochinjektions- oder –  
transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen;
- Gruppe 2: für Einheiten steht, welche die Elektroneninjektions- oder –  
transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen;
- Gruppe 3: für Einheiten steht, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 1  
und Gruppe 2 enthalten;
- Gruppe 4: für Einheiten steht, welche die Emissionscharakteristik insoweit  
verändern, daß statt Fluoreszenz Phosphoreszenz erhalten werden kann;

und die Symbole und Indizes die folgende Bedeutung haben:

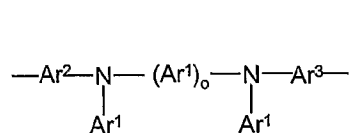
- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CH, CR<sup>1</sup> oder N,
- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einer chemischen  
Einfachbindung, einer CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>-Gruppierung, einer -CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>-CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>-  
Gruppierung, einer -CR<sup>3</sup>=CR<sup>4</sup>-Gruppierung, O, S, N-R<sup>5</sup>, C=O, C=CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>  
oder SiR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>;
- R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige,  
verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen,  
in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R<sup>5</sup>, O,  
S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere  
H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe  
mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O,



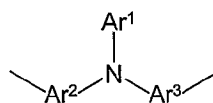
- S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein können, oder Cl, F, CN,  $N(R^5)_2$ ,  $N(R^5)_3^+$  wobei auch zwei oder mehrere Reste  $R^1$  miteinander ein Ringsystem bilden können;
- $R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $N-R^5$ , O, S,  $-CO-O-$ ,  $O-CO-O$  ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein können, oder CN;
- $R^3$ ,  $R^4$  sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $N-R^5$ , O, S,  $-CO-O-$ ,  $O-CO-O$  ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein können, oder CN; mehrere benachbarte Reste  $R^3$  und/oder  $R^4$  können zusammen auch einen Ring ausbilden;
- $R^5$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S,  $-CO-O-$ ,  $O-CO-O$  ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein können;
- m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, oder 3;
- n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, oder 4;

mit der Maßgabe, daß der Gesamtanteil der Wiederholeinheiten vom Typ Formel (I) und der Einheiten gemäß aus den Gruppen 1 bis 4 zusammen mindestens 40% aller Wiederholeinheiten im Polymer ausmachen, und daß dabei das Verhältnis der Wiederholeinheiten vom Typ Formel (I) zur Summe derer aus den Gruppen 1 bis 4 im Bereich von 20:1 bis 1:2 liegt.

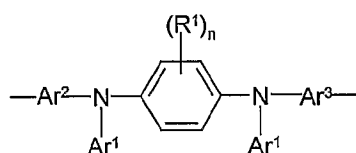
2. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten der Gruppe 1 dabei aus den Formeln (II) bis (XIX) ausgewählt sind,



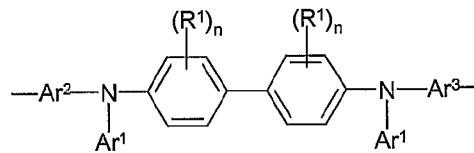
Formel (II)



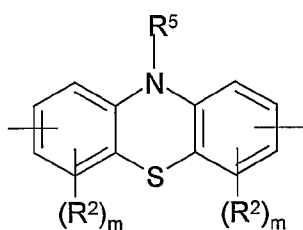
Formel (III)



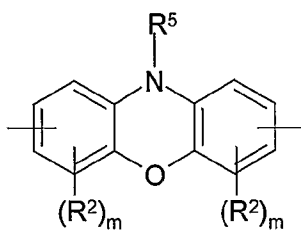
Formel (IV)



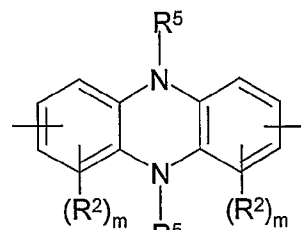
Formel (V)



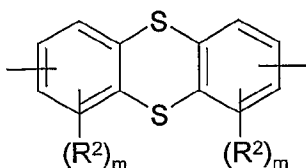
Formel (VI)



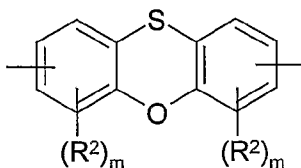
Formel (VII)



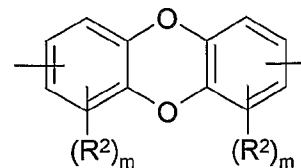
Formel (VIII)



Formel (IX)

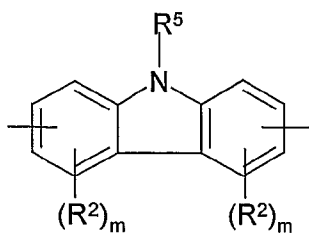


Formel (X)

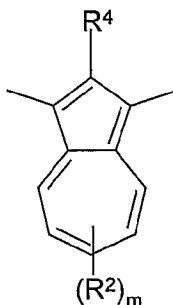


Formel (XI)

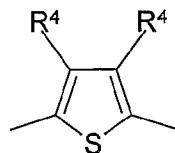
50



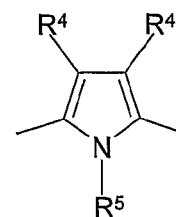
Formel (XII)



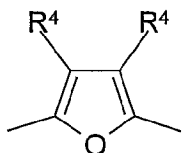
Formel (XIII)



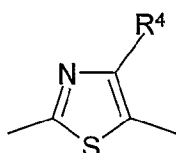
Formel (XIV)



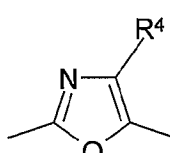
Formel (XV)



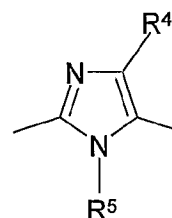
Formel (XVI)



Formel (XVII)



Formel (XVIII)



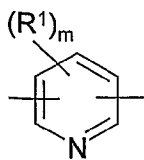
Formel (XIX)

wobei die Symbole  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und Indizes  $n$  und  $m$  die Anspruch 1 unter Formel (I) genannten Bedeutungen besitzen und

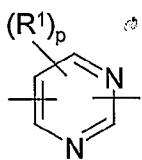
$Ar^1$ ,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden aromatischen oder heteroaromatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 40 C-Atomen, welche auch mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten  $R^1$  substituiert sein können, sind;

o 1, 2 oder 3;  
bedeuten.

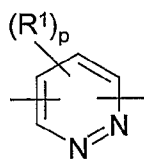
3. Polymere gemäß den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten der Gruppe 2 dabei aus den Formeln (XX) bis (XXX) ausgewählt sind,



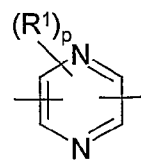
Formel (XX)



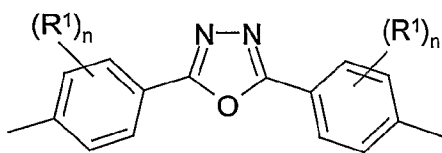
Formel (XXI)



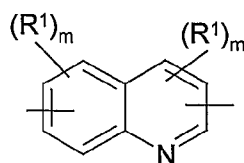
Formel (XXII)



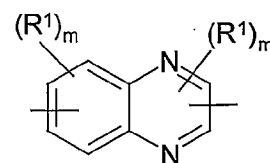
Formel (XXIII)



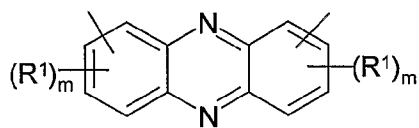
Formel (XXIV)



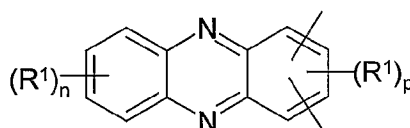
Formel (XXV)



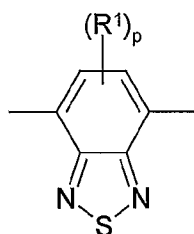
Formel (XXVI)



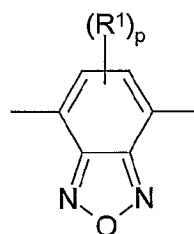
Formel (XXVII)



Formel (XXVIII)



Formel (XXIX)

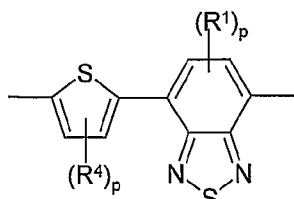


Formel (XXX)

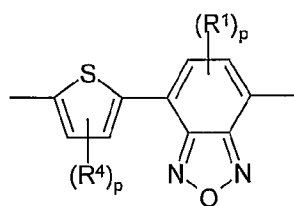
wobei die Symbole  $R^1$  und Indizes  $m$  und  $n$  die in Anspruch 1 unter Formel (I) genannte Bedeutung besitzen und  $p$  0, 1 oder 2 bedeutet.

4. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten der Gruppe 3 dabei aus den Formeln (XXXI) bis (XXXXVI) ausgewählt sind,

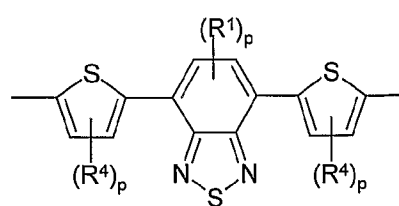
52



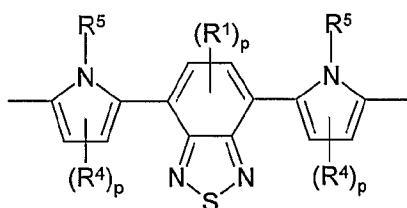
Formel (XXXI)



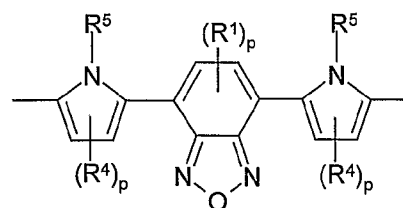
Formel (XXXII)



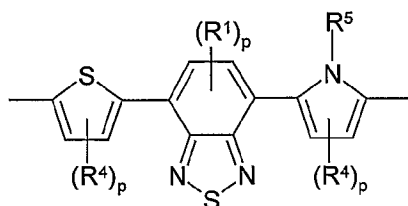
Formel (XXXIII)



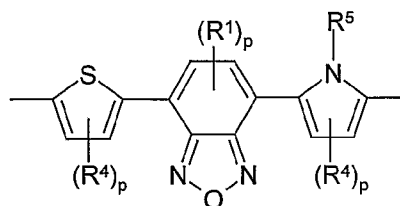
Formel (XXXIV)



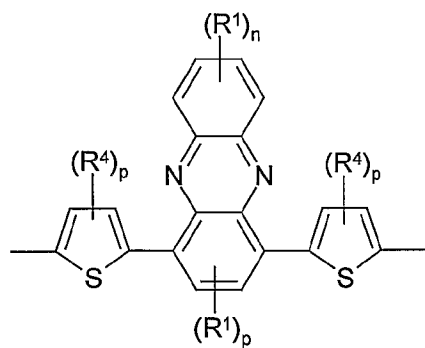
Formel (XXXV)



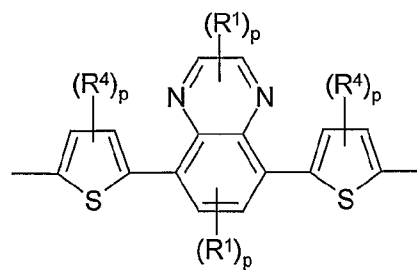
Formel (XXXVI)



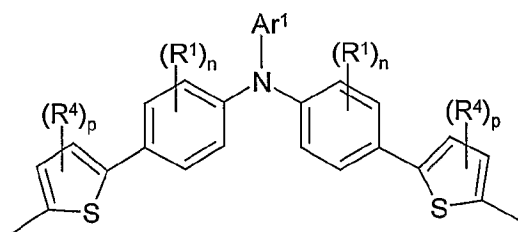
Formel (XXXVII)



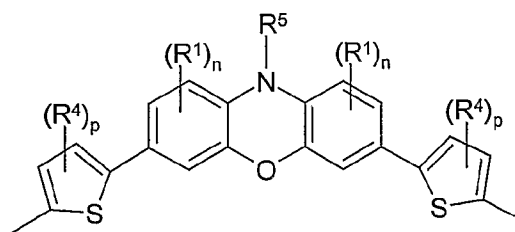
Formel (XXXVIII)



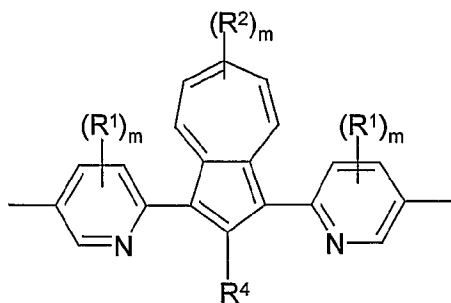
Formel (XXXIX)



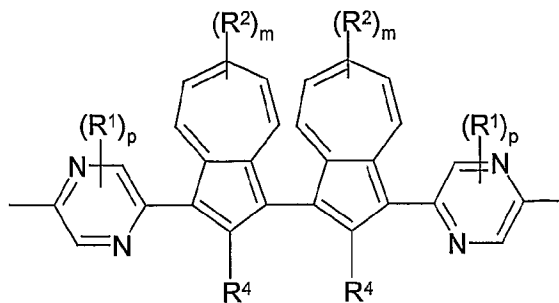
Formel (XXXX)



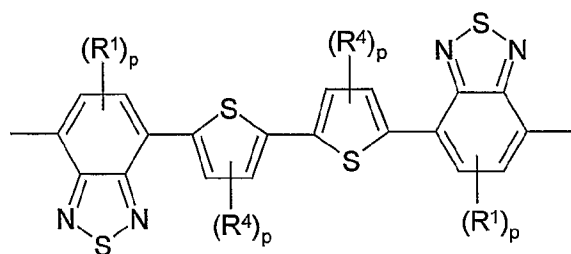
Formel (XXXXI)



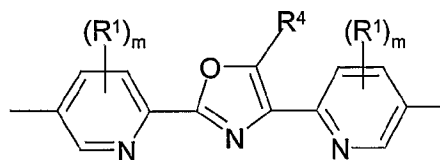
Formel (XXXXII)



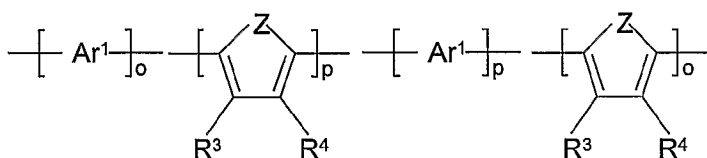
Formel (XXXXIII)



Formel (XXXXIV)



Formel (XXXXV)



Formel (XXXXVI)

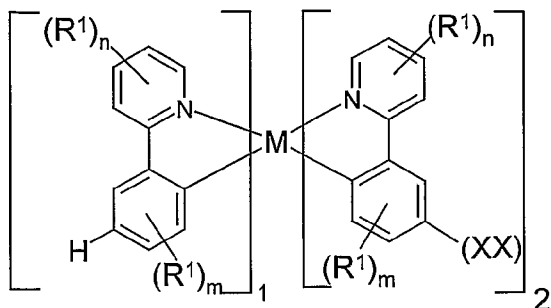
wobei die Symbole Ar<sup>1</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, Z und Indizes m, n und p die in Anspruch 1 unter Formel (I) genannte Bedeutung besitzen und

o 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2 bedeutet;

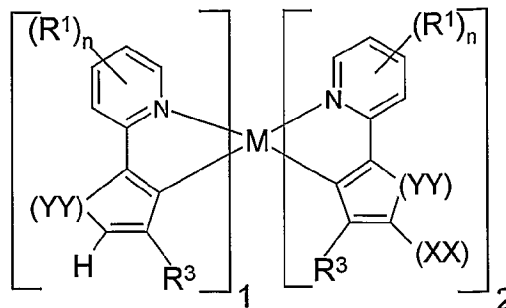
p 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1;

bedeuten.

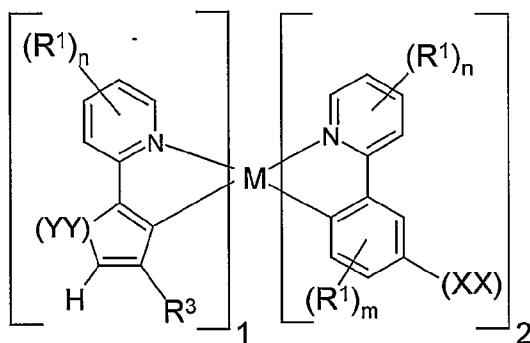
5. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten der Gruppe 4 dabei aus den Formeln (XXXXVII) bis (XXXXX) ausgewählt sind,



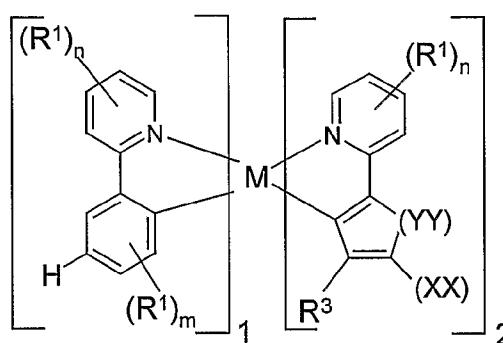
Formel (XXXXVII)



Formel (XXXXVIII)



Formel (XXXXIX)



Formel (XXXXX)

wobei die Symbole R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, und Indizes m und n die in Anspruch 1 unter Formel (I) genannte Bedeutung besitzen und

M entspricht Rh oder Ir

XX entspricht der Verknüpfungsstelle im Polymer

YY ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S oder Se bedeuten.

6. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese gleichzeitig neben Struktureinheiten gemäß Formel (I), zusätzlich mindestens zwei Gruppen ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 4 vorliegen haben.

7. Polymere gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig neben Struktureinheiten gemäß Formel (I) weitere Einheiten der Gruppen 1 und 2, bzw. 1 und 3, bzw. 1 und 4, bzw. 2 und 3, bzw. 2 und 4, bzw. 3 und 4 vorhanden sind.

8. Polymere gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig neben Struktureinheiten gemäß Formel (I) weitere Strukturen aus den Gruppen 1 und 2 und 3, bzw. 1 und 2 und 4, bzw. 2 und 3 und 4 vorliegen.
9. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig neben Struktureinheiten gemäß Formel (I) weitere Einheiten gemäß den Formeln (II) bis (V) und solche gemäß den Formeln (XXIV) bzw. (XXVI) bis (XXX) vorliegen.
10. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig mehr als eine Struktureinheiten aus einer Gruppe vorliegt.
11. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß für das Symbol  $X = C-H$  oder  $C-R^1$  gilt.
12. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol  $Z$  für eine chemische Einfachbindung steht.
13. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß gilt:  
 $R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^1$  substituiert sind.
14. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß gilt:  
 $R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen, oder eine Arylgruppe



mit 6 bis 10 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>1</sup> substituiert sind;

n ist gleich oder verschieden 1 oder 2.

15. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, die mindestens noch eine weitere aromatische oder eine andere konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht unter die Gruppen 1 bis 4 fällt.

16. Polymere gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie aromatische Strukturen, mit 6 bis 40 C-Atome oder auch Stilben- oder Bisstyrylarylenderivate aufweisen, die jeweils mit einem oder mehreren nicht aromatischen Resten R<sup>1</sup> substituiert sein können.

17. Polymere gemäß den Ansprüchen 15 und/oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthracenyl-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyren-, 3,9- oder 3,10- Perylen-, 2,7- oder 3,6-Phenanthren-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4"-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 4,4'-Stilben- oder 4,4"-Bisstyrylarylenderivate eingebaut sind.

18. Verwendung eines oder mehrerer der Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 in einer PLED, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

19. PLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 enthält.

20. Elektronisches Bauteil (Device) enthaltend ein oder mehrere Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17.

21. Organische Integrierte Schaltungen (O-ICs), Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), Organische

Solarzellen (O-SCs) oder Organische Laserdioden (O-Laser) dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüchen 1 bis 17 enthalten.

22. Lösungen, enthaltend ein oder mehrere Polymere gemäß eines oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, in einem oder mehreren Lösemitteln.